



Christophe Mota

**Aumento da reatividade de ligantes minerais obtidos
pela adição de escórias de alto-forno em argamassas-
cola**



Christophe Mota

Aumento da reatividade de ligantes minerais obtidos pela adição de escórias de alto-forno em argamassas-cola

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e coorientação do Licenciado Luís Miguel Cardoso da Silva, Diretor de I&D Internacional da empresa Saint-Gobain Weber.

o júri

presidente

Prof. Doutor Carlos Manuel Santos da Silva

Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Carla Maria Duarte da Silva Costa

Professora coordenadora do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa

Engenheiro Luís Miguel Cardoso da Silva

Especialista na área das argamassas e Diretor de I&D Internacional da empresa Saint-Gobain Weber

agradecimentos

Agradeço à Professora Doutora Ana Barros, pela disponibilidade, orientação e ensinamentos transmitidos.

Ao Luís Silva pela motivação, orientação, disponibilidade e transmissão de conhecimentos e ensinamentos ao longo de toda a dissertação.

À empresa Saint-Gobain Weber pela oportunidade, acolhimento e por ter garantido as condições necessárias para realizar a minha dissertação em ambiente empresarial. Pela ajuda e ensinamentos dos colegas de laboratório da SGW com o qual tive o prazer de trabalhar e conviver, Pedro Sequeira, D^a Gloria, Vera Fernandes, Eduardo Costa, Ana Lourenço, Pedro Ferreira, António Sousa, António Cardoso e Rui Reis.

À Eng. Ana Caço, Dr.^a Maria do Rosário e Eng. Célia Miranda pela disponibilidade e ajuda na realização dos ensaios DSC e TG/DSC, DRX e BET.

Quero agradecer aos meus amigos por toda a amizade e ajuda durante o meu percurso académico, que nunca deixaram de me apoiar e de acreditar em mim. Deixar um agradecimento ao Jorge Ramalheite pela ajuda em certas etapas da minha dissertação e ao Vítor Mateus e Mylene Cadete no reforço final.

Por último, um grande agradecimento à minha mãe, pai, irmã e restante família pela motivação, apoio e compreensão. Sem vocês, não conseguiria ser a pessoa que sou hoje. Obrigado por tudo.

palavras-chave

Argamassa-cola, ligantes minerais, escória granulada de alto-forno, tensão de aderência, caracterização química e estrutural

resumo

Com intuito de minimizar a emissão de gases com efeito estufa, a utilização de escórias de alto-forno como substituto total ou parcial de cimento Portland tem sido objeto de muitos estudos nos anos recentes. Porém, todos os resultados resultam numa perda de reatividade que prejudica a utilização destas soluções em contexto real de aplicação, particularmente em condições de temperaturas inferiores a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e humidade relativa elevada, superior a $55 \pm 5\%$.

Nesta dissertação realizada na Saint-Gobain Weber, estudou-se várias alternativas para proceder à ativação das escórias de alto-forno, com adição de escória com alto teor de alumina (EAL), tendo sido analisada a reatividade com alteração da relação entre a quantidade de gesso e a EAL, com objetivo de acelerar os seus processos de hidratação nas fases iniciais, nomeadamente a temperaturas de $7 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para tal foi implementada uma metodologia de avaliação do tempo de presa utilizando o método de agulha de Vicat.

Assim, foram estudadas várias formulações de argamassas-cola, sendo que o rácio ótimo entre a quantidade de gesso e de EAL foi de 0,67 e, a partir deste, procedeu-se à otimização sua avaliação através de ensaios mecânicos, bem como à otimização do produto obtido, melhorando o poder molhante, a transferência e o tempo de presa a temperaturas de $7 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, com adição de celulose e adjuvantes, respetivamente. Por fim, conseguiu-se chegar a uma formulação final, com fim de presa de 41 horas à temperatura de cura $7 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ e humidade relativa $55 \pm 5\%$, e com valores de aderências de 1,63 aos 7 dias, 1,98 aos 14 dias, 1,36 após cura em imersão e 1,18 N/mm^2 após os ciclos de gelo/degelo. Relativamente ao calor, foi obtido um baixo valor de aderência de 0,15 N/mm^2 .

Adicionalmente, efetuaram-se análises de caracterização química exclusivamente à hidratação, recorrendo à técnica calorimetria diferencial de varrimento (DSC), termogravimetria acoplada com calorimetria diferencial de varrimento (TG/DSC), difração de raios X (DRX) e microscopia de varrimento eletrónico acoplada com espectroscopia de raios X (SEM/EDX), com intuito de identificar as fases formadas e compreender a sua influência na resistência mecânicas nas argamassas.

keywords

Mortar, mineral binders, ground granulated blast furnace slag, adhesion strength, chemical and structural characterization

abstract

In order to minimize the emission of greenhouse gases, the use of blast furnace slag as a total or partial replacement of Portland cement has been the object of many studies in recent years. However, all the results show a loss of reactivity that impairs the use of these solutions in the real context of application, particularly in conditions of temperatures below 10 °C and high relative humidity, higher than 55 ± 5%.

In this dissertation, carried out at Saint-Gobain Weber, several alternatives were studied to activate blast furnace slag, with addition of high alumina slag (EAL), and the reactivity was analyzed with a change in the relation between the quantity of gypsum and EAL, aiming to accelerate their hydration processes in the initial phases, namely at temperatures of 7 ± 2 °C. For this, a method of evaluation of setting time was implemented using the Vicat needle method.

Thus, several formulations of mortars were studied, and the optimum ratio between the amount of gypsum and EAL was 0,67, and considering this, the evaluation was made through mechanical tests, as well as the optimization of product obtained by improving the wetting power, transfer and holding time at temperatures of 7 ± 2 °C, with addition of cellulose and adjuvants, respectively. Finally, a final formula with a final-setting of 41 hours at temperatures of 7 ± 2 °C and relative humidity 55 ± 5 %, and mechanical strengths of 1,63 at 7 days, 1,98 at 14 days, 1,36 after immersion cure and 1,18 N/mm² after the ice / thaw cycles. A low mechanical strength to heat is observable with 0,15 N/mm².

In addition, a chemical characterization analyzes were carried out exclusively for hydration, using differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry coupled with differential scanning calorimetry (TG/DSC), X-ray diffraction (XRD) and coupled electronic scanning microscopy with X-ray spectroscopy (SEM/EDX), in order to identify the phases formed and to understand their influence on mechanical strength in mortars.

Índice

1. ENQUADRAMENTO E OBJETIVOS	1
1.1. A Saint-Gobain Weber em Portugal	1
1.2. Enquadramento	1
1.3. Objetivos Propostos	2
2. INTRODUÇÃO	3
2.1. Argamassa	3
2.2. Argamassa-Cola	3
2.2.1. Constituintes de uma Argamassas-Cola	4
2.2.1.1. Agregados	4
2.2.1.2. Adjuvantes e aditivos	4
2.2.1.3. Água de amassadura	5
2.2.1.4. Ligantes	5
2.3. Ligantes típicos	7
2.3.1. Gesso	7
2.3.2. Cal	7
2.3.3. Cimento	8
2.3.3.1. Cimentos Compostos	12
2.3.3.2. Cimentos Supersulfatados	14
2.4. Escória de alto-forno	14
2.4.1. Processo	14
2.4.2. Composição e reatividade	15
2.4.3. Hidratação das escórias de alto-forno	17
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	19
3.1. Preparação das formulações	19
3.2. Caracterização de Argamassas-Cola	20
3.2.1. Caracterização do produto em pasta	20
3.2.1.1. Determinação da água e preparação do amassado	20
3.2.1.2. Determinação do tempo de presa	21
3.2.1.3. Determinação do Poder Molhante e Transferência	23
3.2.1.4. Determinação da Resistência ao Deslizamento Vertical	25
3.2.2. Caracterização do produto endurecido	25
3.2.2.1. Determinação da Resistência à tração Perpendicular	25
3.2.3. Caracterização química	28
3.2.3.1. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	28
3.2.3.2. Termogravimetria (TG)	28
3.2.3.3. Difração de raios X (DRX)	29
3.2.3.4. SEM/EDS	29

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	31
4.1. Formulação base	31
4.1.1. Estudo da relação ótima entre Gesso versus EAL.	34
4.1.2. Aderência por tração perpendicular	37
4.1.3. Resoftening	40
4.1.4. Adição de adjuvantes reológicos	43
4.1.5. Adição de adjuvantes	44
4.2. Caracterização das fases formadas após hidratação dos ligantes minerais	47
4.2.1. DSC	47
4.2.2. TG/DSC	51
4.2.3. DRX	53
4.2.4. SEM/EDS	56
5. CONCLUSÕES	57
5.1. Conclusões gerais	57
5.2. Trabalhos futuros	58
6. BIBLIOGRAFIA	59

Índice de Figuras

FIGURA 1 - CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS LIGANTES USADOS EM OBRAS DE ENGENHARIA, DE ACORDO COM A SUA AFINIDADE PARA A ÁGUA.	5
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA, NO DIAGRAMA DE FASES TERNÁRIO CAO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , DA COMPOSIÇÃO DOS LIGANTES HIDRÁULICOS E DE OUTROS MATERIAIS QUE FREQUENTEMENTE LHES ESTÃO ASSOCIADOS. [3]	6
FIGURA 3 - EVOLUÇÃO DO CALOR DURANTE O TEMPO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO. [9]	10
FIGURA 4 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DOS DIFERENTES PERÍODOS DO MECANISMO DE HIDRATAÇÃO DE UMA PARTÍCULA DE CIMENTO. [9]	11
FIGURA 5 - MISTURADOR DE PÓ, MODELO Y.	19
FIGURA 6 - DETERMINAÇÃO DA ÁGUA DO AMASSADO.....	20
FIGURA 7 - MISTURADOR DE ARGAMASSAS.....	21
FIGURA 8 - EVOLUÇÃO DA PRESA EM FUNÇÃO DO TEMPO. IP – INÍCIO DE PRESA; FP – FIM DE PRESA.....	22
FIGURA 9 - APARELHO DE AGULHA DE VICAT.	22
FIGURA 10 - APARELHO VICAT.	23
FIGURA 11 - APLICAÇÃO DA ARGAMASSA NA PLACA DE BETÃO.	24
FIGURA 12 - PROCEDIMENTO DA DETERMINAÇÃO DO PODER MOLHANTE E TRANSFERÊNCIA.	24
FIGURA 13 - PROCEDIMENTO DA DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO DESLIZAMENTO VERTICAL.	25
FIGURA 14 - TEMPO DE PRESA DAS ARGAMASSAS ÓTIMAS.	36
FIGURA 15 - RESISTÊNCIAS MECÂNICAS DAS FORMULAÇÕES B.2, B.3 E C.2.	38
FIGURA 16 - RESISTÊNCIAS MECÂNICAS DAS FORMULAÇÕES B.2.1, B.3.1, C.2.1 E C.3.1.....	38
FIGURA 17 - DIFERENTES ETAPAS DO ESTUDO SUBMETIDAS A DIFERENTES TEMPOS E CONDIÇÕES DE CURA. ...	40
FIGURA 18 - RESISTÊNCIAS MECÂNICAS DAS ARGAMASSAS B.3.1 E C.3.1.....	41
FIGURA 19 - TEMPOS DE PRESA DAS ARGAMASSAS EM ESTUDO NA ADIÇÃO DE ADJUVANTES.....	45
FIGURA 20 - RESISTÊNCIAS MECÂNICAS DAS ARGAMASSAS EM ESTUDO.	46
FIGURA 21 - ANÁLISE DSC DAS FORMULAÇÕES ESTUDADAS COM TEMPO DE CURA DE 24 HORAS.	48
FIGURA 22 - ANÁLISE DSC DAS FORMULAÇÕES ESTUDADAS COM TEMPO DE CURA DE 21 DIAS.....	49
FIGURA 23 - ANÁLISE TG/DSC DA BASE QUÍMICA + OPC EM TEMPO DE CURA DE 24 HORAS E 21 DIAS.	51
FIGURA 24 - ANÁLISE TG/DSC DA BASE QUÍMICA + OPC + CAL EM TEMPO DE CURA DE 24 HORAS E 21 DIAS.	52
FIGURA 25 - DIFRACTOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS EM ESTUDO COM TEMPO DE CURA DE 24 HORAS: (A) BASE QUÍMICA, (B) BASE QUÍMICA + CAL, (C) BASE QUÍMICA + OPC E (D) BASE QUÍMICA + OPC + CAL	53
FIGURA 26 - DIFRACTOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS EM ESTUDO COM TEMPO DE CURA DE 21 DIAS: (A) BASE QUÍMICA, (B) BASE QUÍMICA + CAL, (C) BASE QUÍMICA + OPC E (D) BASE QUÍMICA + OPC + CAL	54
FIGURA 27 - IMAGENS SEM COM RESOLUÇÃO X10000 DA BASE QUÍMICA (A), BASE QUÍMICA + CAL (B), BASE QUÍMICA + OPC (C) E BASE QUÍMICA + CAL + OPC (D) COM 27 DIAS DE CURA.....	56

Índice de Tabelas

TABELA 1 - TIPOS DE ARGAMASSA. [6].....	4
TABELA 2 - SÍMBOLOS DOS ÓXIDOS, DE ACORDO COM A NOTAÇÃO USADA NA QUÍMICA DO CIMENTO. [3]	9
TABELA 3 - ABREVIATURA DAS PRINCIPAIS COMPOSTOS QUÍMICOS DO CIMENTO. [3]	9
TABELA 4 - DESIGNAÇÃO, NOTAÇÃO E COMPOSIÇÃO DOS TIPOS PRINCIPAIS DE CIMENTOS CORRENTES. [3].....	13
TABELA 5 - A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ESCÓRIAS EM ALGUMAS REGIÕES DO MUNDO.	15
TABELA 6 - SUMÁRIO DE ÍNDICES USADOS PARA AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE HIDRÁULICA.	16
TABELA 7 - POSSÍVEIS FASES FORMADAS DURANTE A HIDRATAÇÃO COM UTILIZAÇÃO ADIÇÃO DE DIFERENTES ATIVADORES.	17
TABELA 8 - FORMULAÇÃO BASE EM ESTUDO. [14]	32
TABELA 9 - RESULTADOS PRÉVIOS DA BASE PADRÃO. [14]	32
TABELA 10 - COMPOSIÇÃO DE ÓXIDOS DA EAL_1 E EAL_2. [15]	33
TABELA 11 - ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E DIÂMETRO MÉDIO DA PARTÍCULA. [15]	34
TABELA 12 - VARIAÇÃO DAS PERCENTAGENS DE GESSO VERSUS EAL.	34
TABELA 13 - TEMPOS DE PRESA E QUANTIDADE DE ÁGUA UTILIZADA DAS AMOSTRAS EM ESTUDO UTILIZANDO DOIS LOTES DE EAL DISTINTAS.	35
TABELA 14 - FORMULAÇÕES EM ESTUDO.	37
TABELA 15 - RESULTADOS DA ANÁLISE DO RESOFTENING.	42
TABELA 16 - PODER MOLHANTE (PM) E TRANSFERÊNCIA (TR) DAS AMOSTRAS EM ESTUDO.	43
TABELA 17 - FORMULAÇÕES ESTUDADAS COM ADIÇÃO DE ADJUVANTES.....	44
TABELA 18 - TEMPOS DE PRESA E QUANTIDADE DE ÁGUA UTILIZADA DAS AMOSTRAS EM ESTUDO.	45
TABELA 19 - FORMULAÇÕES EM ESTUDO DOS VÁRIOS LIGANTES MINERAIS.	47
TABELA 20 - ÁREA DOS PICOS ENDOTÉRMICOS E CALOR DE DESIDRATAÇÃO ASSOCIADO.....	50
TABELA 21 - COMPOSIÇÃO DAS FASES CRISTALINAS PRESENTES NAS AMOSTRAS EM ESTUDO APÓS 24 HORAS E 21 DIAS DE CURA À TEMPERATURA AMBIENTE.	55

Simbologia

Símbolo	Designação	Unidades
°C	Temperatura	Grau Celsius
DRX	Difração de raios X	-
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento	-
EAL	Escória de alto teor de alumina	-
EAL_1	Primeiro lote de escória de alto teor de alumina	-
EAL_2	Segundo lote de escória de alto teor de alumina	-
EDX	Espectroscopia de dispersão de raio x	-
FP	Fim de Presa	Hora
g	Massa	Gramas
IP	Início de Presa	Hora
mm	Comprimento	Milímetro
N	Força	Newton
PM	Poder Molhante	%
RPM	Rotações por minuto	Nº Rotações/min
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento	-
TG	Termogravimetria	-
TO	Tempo Aberto	Minuto
TR	Transferência	%
σ	Resistência mecânica	N/mm ² ou MPa

1. Enquadramento e Objetivos

1.1. A Saint-Gobain Weber em Portugal

A Saint-Gobain Weber pertence ao grupo Internacional Saint-Gobain, presente em Portugal desde 1990, sendo líder mundial no desenvolvimento de argamassas industriais desenvolvidas para o mercado da construção e renovação, presente em mais de 60 países. Em Portugal, tem duas fábricas localizadas em Aveiro e no Carregado. A Weber aposta continuamente na inovação, garantindo qualidade na produção e comercialização de argamassas industriais, tendo como fator chave a utilização de matérias-primas sempre mais sustentáveis. [1]

1.2. Enquadramento

Após a década de 60 verifica-se um crescimento exponencial da produção mundial de cimento, que duplicou nas últimas duas décadas o que exigiu uma abordagem às questões relacionadas com o seu impacto ambiental. Os fatores que mais contribuem para esse impacto são: o consumo de matérias-primas e de combustível, bem como a emissão de CO₂. [2][3]

Este paradigma atual levou ao desenvolvimento de novas alternativas para a sustentabilidade da produção de cimento, que incluem a utilização de matérias-primas alternativas, nomeadamente resíduos de outras indústrias, a utilização de combustíveis alternativos e a substituição parcial de cimento por subprodutos industriais. [2][3]

Estudos anteriores indicam que a substituição parcial de cimento por escórias granuladas de alto-forno ou escórias de alto-forno (também referida pelas siglas *GGBS* ou *GGBFS*, do inglês *Ground Granulated Blast Furnace Slag*) apresentam as seguintes vantagens potenciais: ambientais, com a redução de emissões de CO₂, económicas, transformação de um resíduo – com custos de tratamento associados – num produto com valor acrescentado, características técnicas pela formação de quantidade adicional de fases ligantes (C-S-H) que melhora as propriedades mecânicas. A incorporação deste material contribui, de um modo geral, favoravelmente para as propriedades dos ligantes hidráulicos, mas os seus efeitos dependem de fatores como reatividade, granulometria, razão água/ligante, composição e presença de outros constituintes e aditivos. [2]

1.3. Objetivos Propostos

Esta dissertação tem como objetivo principal a formulação e o desenvolvimento de uma argamassa-cola com substituição total ou parcial de cimento Portland por escória granulada de alto-forno com o intuito de minimizar os impactos ambientais. Para tal, é necessário ativar a reatividade da escória e acelerar os seus processos de hidratação, para garantir as propriedades desejadas, particularmente, em condições de temperaturas inferiores a 10 °C e humidade relativa superior a $55 \pm 5 \%$, que respeitam as normas europeias exigidas para o tipo de argamassa desejada e, sobretudo, respeitam os tempos e condições específicos de aplicação exigidos em obra.

Por último, após a formulação da argamassa-cola, pretende-se caracterizar a estabilidade das fases formadas durante a hidratação dos ligantes minerais, por técnicas de análise DSC, TG/DSC, DRX e SEM/EDS de modo a compreender a sua influência na resistência mecânica das argamassas.

2. Introdução

2.1. Argamassa

Por definição, uma argamassa é uma mistura homogênea de um ou mais ligantes orgânicos ou inorgânicos, agregados, cargas, aditivos e/ou adjuvantes.[4][5] Estas podem ser classificadas em grupos, de acordo com a aplicação: argamassas de assentamento de alvenaria, argamassas de revestimento, cimentos - cola, argamassas de juntas, argamassas de enchimento e revestimento de pavimentos (betonilhas), argamassas de reformação e tratamento de betão e argamassas de impermeabilização. [2][5][6]

As argamassas apresentam várias funções e estão condicionadas às exigências da obra e da aplicação a que se destinam, tais como: unir com solidez elementos de alvenarias, colar materiais de revestimento, selar as juntas contra a infiltração de água, dar acabamento em tetos e paredes (rebocos), entre outras. [7] As proporções de cada componente, ligantes minerais e adjuvantes químicos de uma argamassa, variam de acordo com aplicação a que se destinam, afetando assim as suas características, tais como, a sua trabalhabilidade, argamassa com boa consistência e fácil de manuseio; tempo de presa, intervalo de tempo entre o início e o fim do endurecimento; e tempo aberto, máximo período de tempo para o assentamento do ladrilho desde o momento da aplicação de uma argamassa que satisfaz o requisito de aderência à tração especificado. [8][9]

2.2. Argamassa-Cola

Uma argamassa-cola é uma mistura de ligantes, agregados, aditivos e adjuvantes orgânicos em que, após adição de água, dá origem a uma pasta viscosa e moldável com propriedades aderentes. [10] Este tipo de argamassa é produzido industrialmente e fornecido na forma de mistura pré-doseada em pó ou em pasta. As argamassas-cola são essencialmente para revestimento e fixação, interior e exterior, de ladrilhos cerâmicos em pavimentos, paredes e tetos e, segundo a Norma EN 12004, são classificadas consoante a sua composição química, definidas em três tipos como se pode verificar na Tabela 1. [10]

Tabela 1 - Tipos de argamassas-cola segundo a EN 12004. [10]

C	Adesivo à base de cimento ou cimentos-cola
D	Adesivos em dispersão aquosa
R	Adesivos de resinas de reação

No desenvolvimento deste trabalho apenas as argamassas do tipo C serão alvo de análise. Na norma EN 12004, estão descritas as designações dos cimentos-cola e das características que devem obedecer, relacionadas com as características fundamentais, opcionais e adicionais, bem como as respetivas normas de ensaio. [10]

2.2.1. Constituintes de uma Argamassas-Cola

2.2.1.1. Agregados

Os agregados são materiais granulares que, normalmente, não intervêm na reação de endurecimento da argamassa e classificam-se segundo a origem, as dimensões das partículas e o peso específico aparente. [7][9][11]

Os agregados consistem essencialmente em areia e esta pode conter, em percentagens reduzidas, cascalho, brita ou fragmentos cerâmicos. [7][9][11]

A natureza inerente aos agregados, como a baixa inércia química, o baixo coeficiente de expansão térmica e durabilidade são importantes, mas a forma e a dimensão das partículas têm uma influência essencial. Outro aspeto importante é a percentagem e tipo de contaminantes presentes, que por sua vez dependem do local de extração. [7][9][11]

2.2.1.2. Adjuvantes e aditivos

Os adjuvantes são materiais orgânicos ou inorgânicos adicionados às argamassas, em pequenas quantidades (não superiores a 5 % em relação à massa de ligante), para modificar as propriedades da argamassa, tanto em pasta como no estado endurecido. Os adjuvantes podem classificar-se nos seguintes grupos: modificadores da reologia, modificadores da presa e impermeabilizantes. [2][7][8]

Os aditivos são materiais finamente divididos utilizadas em argamassas (quantidades superiores a 5 % em relação à massa de ligante) com a finalidade de melhorar certas propriedades ou mesmo alcançar propriedades especiais. As adições podem classificar-se em dois tipos: adições praticamente inertes e adições pozolânicas ou com características hidráulicas latentes. [2][7][8]

2.2.1.3. Água de amassadura

A quantidade de água utilizada na argamassa é de grande importância para o comportamento da mesma, promovendo as reações de hidratação do ligante e os agregados, de modo a que esta atinja a resistência pretendida. A água em excesso aumenta a porosidade da argamassa, levando à formação de fissuras e uma diminuição das resistências mecânicas enquanto que um défice de água origina uma pasta menos fluída e com um menor tempo de vida. [8]

Por outro lado, é recomendado a utilização de água potável, pois a existência de impurezas presentes na água pode interferir nas propriedades das argamassas, nomeadamente a presa e a sua resistência. [12]

2.2.1.4. Ligantes

Os ligantes são materiais finamente moídos com capacidade de ligar materiais sólidos, conferindo ao conjunto coesão e resistência. [2]

Na Figura 1, especifica-se a classificação dos materiais ligantes usados em obras de engenharia, de acordo com a sua afinidade para a água.

Uma argamassa-cola é, por norma, constituída pelos dois tipos de ligantes apresentados, minerais (hidrófilo) e orgânicos (hidrófobo). [2]

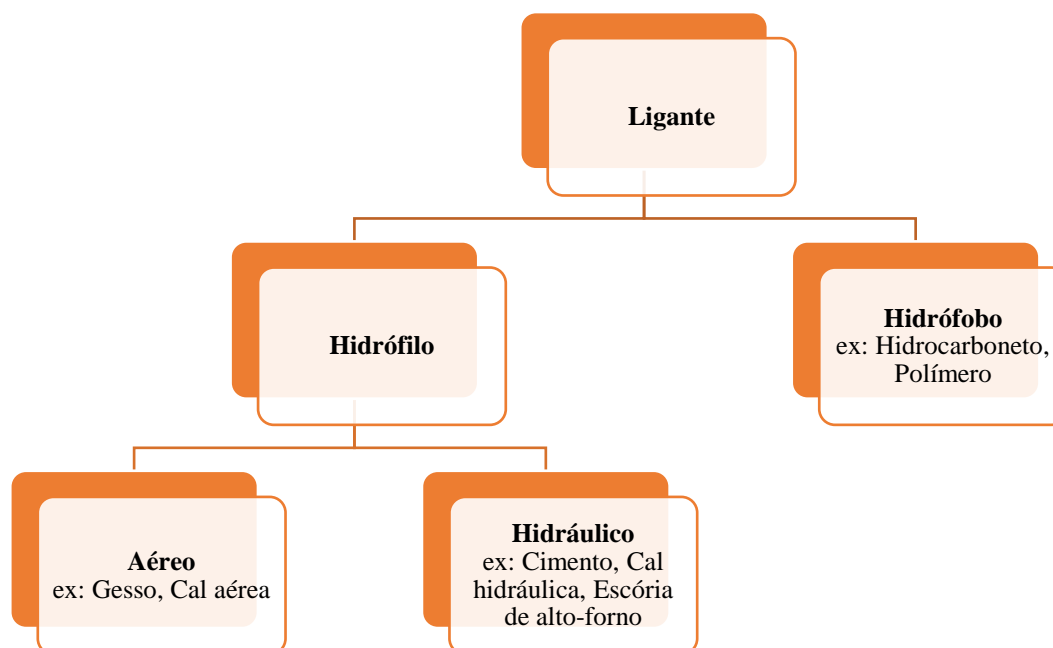


Figura 1 - Classificação dos materiais ligantes usados em obras de engenharia, de acordo com a sua afinidade para a água.

Os ligantes hidráulicos são materiais que têm capacidade de ligar ou aglomerar (agregar) sólidos quando misturados com a água, formando uma pasta e posteriormente o seu endurecimento, em virtude das reações de hidratação, promovendo assim a união dos grãos dos agregados. Estes podem classificar-se de acordo com a sua reatividade, em: ativos quando reagem espontaneamente com a água (cal hidráulica, cimento) ou latentes, quando exigem a presença dum ativador alcalino para que a extensão da hidratação seja significativa (escória de alto-forno). [2]

Os ligantes hidráulicos são essencialmente constituídos por sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e cal (CaO), sendo que a composição específica de cada ligante determina a sua reatividade com a água e, consequentemente, as propriedades ligantes que exibem. Na Figura 2 apresenta-se, esquematicamente no diagrama de fases $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, a composição dos ligantes hidráulicos e de outros materiais que, frequentemente, lhes estão associados. [2]

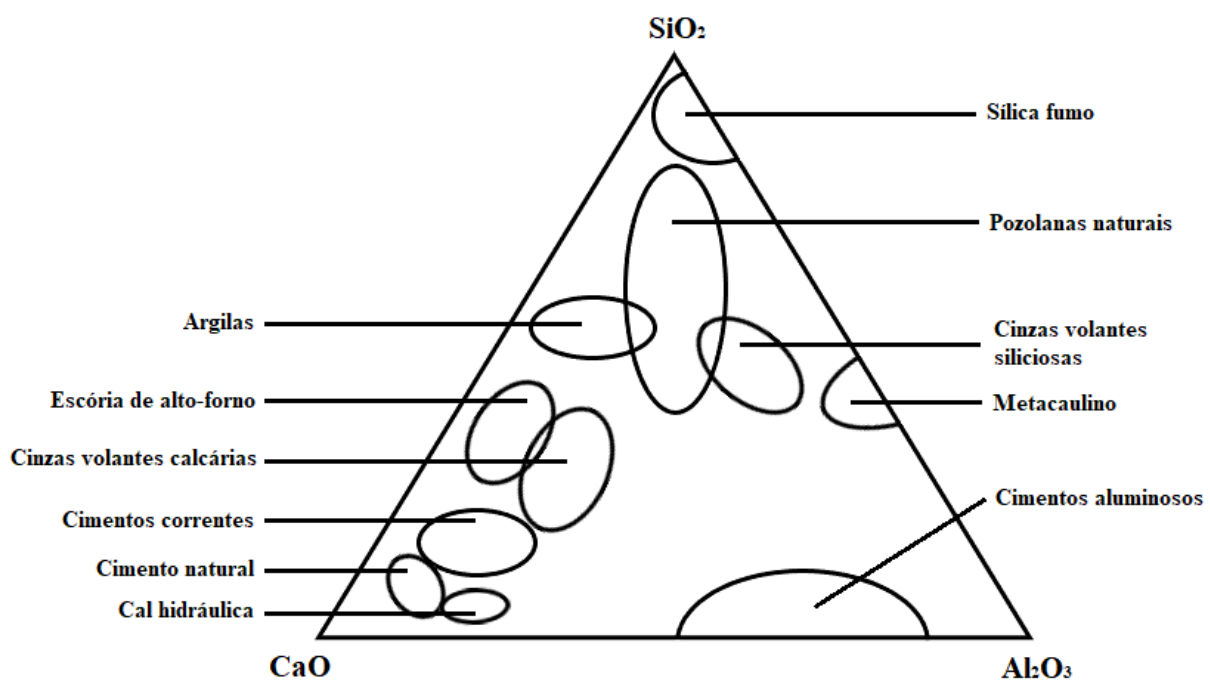


Figura 2 - Representação esquemática, no diagrama de fases ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, da composição dos ligantes hidráulicos e de outros materiais que frequentemente lhes estão associados. [2]

2.3. Ligantes típicos

2.3.1. Gesso

O gesso é usado em argamassas desde há muito tempo devido à facilidade de produção e moldagem, bem como à sua capacidade de endurecer rapidamente, que está relacionada com a ação de presa. Os ligantes de gesso são constituídos essencialmente por sulfato de cálcio, que existe abundantemente na natureza na forma hidratada, sulfato cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) também chamada por gipsita. A gipsita é um mineral pouco resistente que tende a desidratar-se parcialmente por ação do calor (temperaturas entre 125 e 180 °C), perdendo grande parte da sua água de cristalização e originando o sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), conhecido comercialmente como gesso. Se o gesso for calcinado a temperaturas mais elevadas, acima de 350 °C, a água é totalmente evaporada, formando-se a anidrite, CaSO_4 . [7][8][13]

A qualidade de presa rápida do gesso, juntamente com a facilidade na sua obtenção e as baixas temperaturas de produção, foi determinante para o uso do gesso como constituinte preferencial de argamassas durante muitos anos, apesar das suas duas grandes desvantagens, a baixa resistência e a solubilidade em águas pluviais. A sua utilização está, portanto, vocacionada para climas secos ou para o interior de edifícios. O gesso apresenta ainda a vantagem de se expandir ligeiramente durante a presa, o que evita problemas relacionados com a retração. Uma forma bastante utilizada, para minorar algumas das desvantagens referidas acima é usar misturas de gesso e cal. O gesso é também utilizado na produção de cimentos, de forma a retardar a presa rápida destes materiais. O aparecimento de outros tipos de ligantes, mais resistentes e de maior durabilidade, contribuiu para diminuir o uso de gesso e hoje é raro encontrá-lo como componente único num ligante de argamassa. [7][8][13]

2.3.2. Cal

Até meados do século XIX, a cal foi o ligante mais utilizado nas argamassas que serviam de reboco na construção dos edifícios. Porém, com o aparecimento do cimento Portland, a sua utilização diminuiu drasticamente. [2]

A cal é um material composto por óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO) e/ou hidróxidos de cálcio e magnésio (Ca(OH)_2 e Mg(OH)_2), sendo classificada em cal aérea

e cal hidráulica pelo processo de endurecimento, por carbonatação e hidratação, respetivamente. [2][13][14]

- Cal Aérea: obtida a partir de calcários puros, tal como o carbonato de cálcio (CaCO_3), com um teor de impurezas inferior a 5 %. Constituída principalmente por óxido ou hidróxido de cálcio que, por carbonatação com o dióxido de carbono existente na atmosfera, endurece lentamente ao ar. [2][13][14]
- Cal hidráulica: constituída principalmente por hidróxido de cálcio, silicatos de cálcio e aluminatos de cálcio. A presa e o endurecimento ocorrem tanto em água como ao ar, ao contrário da cal aérea que apenas endurece ao ar. [2][13][14]

2.3.3. Cimento

Atualmente, é produzida uma grande variedade de cimentos em quase todos os países do mundo, sendo que o cimento Portland é o ligante mineral mais utilizado em argamassas. O cimento é produzido a partir de uma mistura de calcário e argila, doseadas rigorosamente e aquecidas até cerca de 1450 °C, obtendo-se um produto constituído por silicatos e aluminatos de cálcio, chamado “clínquer”. Quando este é finamente moído com o gesso, dá origem ao cimento Portland. O gesso adicionado tem como função regulador de presa, sendo que retarda a hidratação, pois diminui a ocorrência de fenómenos de presa instantânea e, aumenta as propriedades de resistência à compressão, especialmente a curto prazo, acelerando a hidratação dos silicatos de cálcio. [2][15]

Os materiais à base de cimento apresentam uma grande variabilidade ao nível da composição química e mineralógica, uma vez que envolvem uma organização microestrutural complexa. Os compostos formados seguem uma notação abreviada, sendo que: [2][15]

- Os teores dos elementos químicos se exprimem em função dos seus óxidos;
- Os óxidos são representados pela primeira letra da sua fórmula (Tabela 2);
- A proporção em que os óxidos se encontram no composto escreve-se em índice (Tabela 3);

De realçar que esta notação não traduz o modo como os diversos átomos estão ligados entre si, ou seja, não tem significado químico.

Tabela 2 - Símbolos dos óxidos, de acordo com a notação usada na química do cimento. [2]

Símbolo	Óxido	Denominação
A	Al_2O_3	Óxido de alumínio
C	CaO	Óxido de cálcio
F	Fe_2O_3	Óxido de ferro
H	H_2O	Água
K	K_2O	Óxido de potássio
M	MgO	Óxido de magnésio
N	Na_2O	Óxido de sódio
P	P_2O_5	Pentóxido de fósforo
S	SiO_2	Dióxido de silício
T	TiO_2	Dióxido de titânio
$\bar{\text{C}}$	CO_2	Dióxido de carbono
$\bar{\text{S}}$	SO_3	Óxido sulfúrico

Tabela 3 - Abreviatura dos principais compostos químicos do cimento. [2]

Abreviatura	Composição	Composto
C_3S	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Silicato tricálcico
C_2S	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Silicato bicálcico
C_3A	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminato tricálcico
C_4AF	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Alumino ferrato tetracálcico
CH	Ca(OH)_2	Hidróxido de cálcio
$\text{C}\bar{\text{S}}$	CaSO_4	Sulfato de Cálcio
$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gesso
C-S-H	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	Silicato de cálcio hidratados (composição química variável)

O cimento Portland é constituído principalmente por 30 a 70 % de silicato tricálcico (C_3S), 10 a 30 % de silicato bicálcico (C_2S), 5 a 10 % de aluminato tricálcico (C_3A) e 5 a 15 % de alumino ferrato tetracálcico (C_4AF), estes valores referem-se a percentagens mássicas. [2][15][16]

Quando as partículas de cimento são misturadas com água, ocorrem reações de hidratação a velocidades diferentes e que se influenciam mutuamente, conduzindo a

alterações químicas, físicas e mecânicas do sistema. Na Figura 3 está apresentada a evolução típica do calor libertado em função do tempo de hidratação e na Figura 4 as várias etapas diferentes do mecanismo de hidratação de uma partícula de cimento. [2][15][16]

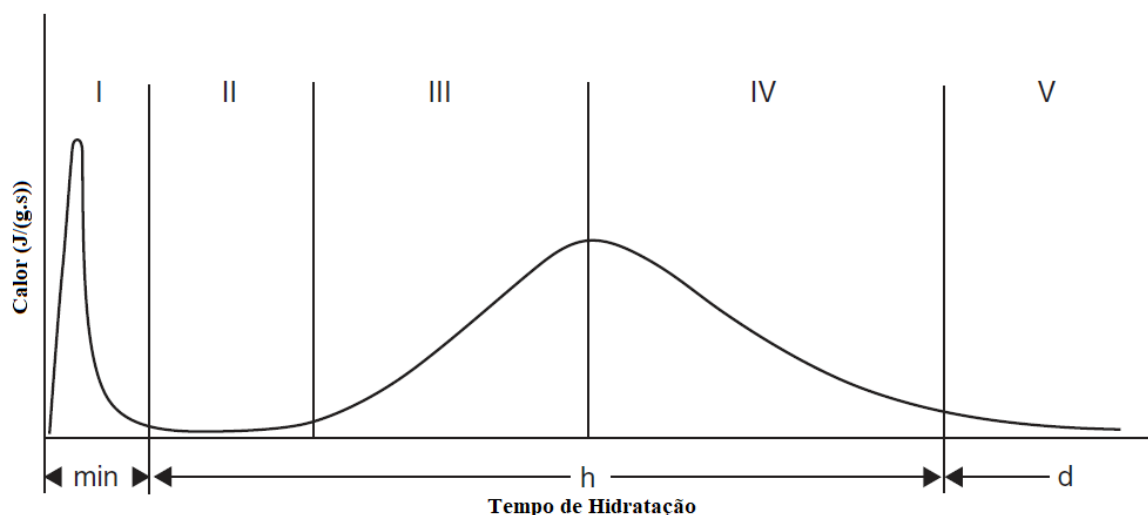


Figura 3 - Evolução do calor durante o tempo de hidratação do cimento. [17]

O período de pré-indução (I) ocorre nos primeiros minutos de mistura do cimento com a água, formando-se uma camada de um gel amorfo rico em alumina e sílica, contendo também um teor significativo de cálcio e sulfato. O aluminato tricálcico e aluminoferrato tetracálcico reagem com a água e o sulfato de cálcio, dando origem a pequenos cristais de etringite (AFt), sendo esta reação a principal responsável pela libertação de calor na fase inicial. [2][15][16]

Seguidamente, ocorre o período de indução (ou dormente) (II), durante o qual as reações químicas ocorrem em pequena extensão, refletindo-se numa libertação pouco significativa de calor. [2][15][16]

O período de aceleração (III) corresponde a uma reaceleração das reações químicas com libertação de calor, devido à formação de silicato cálcio hidratado em torno das partículas de cimento, comumente designado por “C-S-H exterior”. Neste período ocorre o endurecimento da pasta, num processo que se designa por presa. [2][15][16]

No período de pós-aceleração (IV) verifica-se uma diminuição da velocidade das reações de hidratação associado a uma diminuição progressiva do calor libertado. O silicato cálcio hidratado começa a depositar-se dentro da camada de hidratação, formada nos períodos interiores, que se designa por “C-S-H interior”. Inicia-se uma reação de hidratação

secundária dos aluminatos (C_3A e C_4AF) que dá origem a cristais maiores de etringite, por vezes associada à libertação significativa de calor. [2][15][16]

O período de limitação difusional, ocorre no período entre 1 a 3 dias, a hidratação dos compostos do cimento prossegue a uma velocidade lenta, correspondente a reações em estado sólido. Continua a formar-se “C-S-H interior” e aparece uma nova fase de aluminato, monosulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm). [2][15][16]

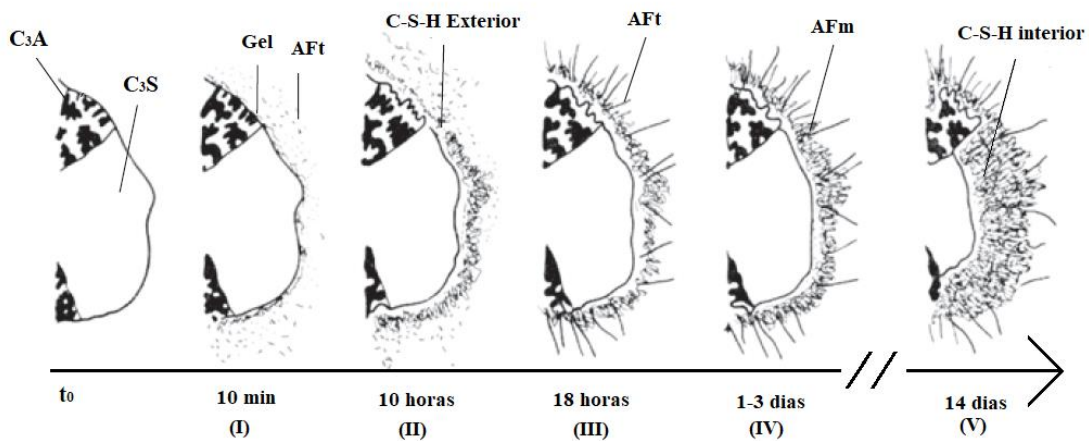
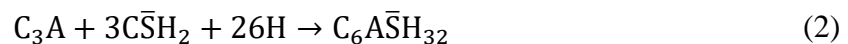


Figura 4 - Esquema simplificado dos diferentes períodos do mecanismo de hidratação de uma partícula de cimento. [17]

O C_3A tende a hidratar-se rapidamente, levando a um endurecimento instantâneo e com baixa resistência mecânica, formando C_3AH_6 , como demonstrado na equação 1. [2][15][16]



Esta reação pode ser retardada com a adição de gesso, $\bar{C}\bar{S}H_2$, formando etringite, AFt, que funciona como barreira protetora, sendo que esta reação é descrita pela equação 2. [2][15][16]



Após o gesso ser consumido totalmente, a etringite reage com o C_3A formando monosulfoaluminato, AFm, esta reação é representada pela equação 3. [2][15][16]



Por sua vez, o C_3S ao reagir com a água, liberta hidróxido de cálcio, designada por portlandite, originando o bissilicato tricálcico hidratado, $C_3S_2H_3$, comumente conhecido como silicato de cálcio hidratado, C-S-H, que constituem 50 - 60 % da fase sólida presente no cimento Portland endurecido, sendo a fase responsável pela elevada resistência mecânica que este material desenvolve. A equação 4 traduz a reação química referida anteriormente. [2][15][16]



A formação do silicato bicálcico, C_2S , ocorre de forma análogo ao caso anterior, dando origem a formação de hidróxido cálcio em pequena quantidade, e de silicato cálcio hidratado, como se pode verificar pela equação 5. [2][15][16]



2.3.3.1. Cimentos Compostos

Os cimentos compostos são ligantes hidráulicos constituídos por materiais cimentícios ou minerais, que podem substituir parcialmente o clínquer no processo de produção de cimento ou são adicionados ao cimento durante a preparação de betão, argamassa ou calda, como substitutos parciais do cimento ou do agregado fino. [2]

Os materiais cimentícios adicionados são a escória de alto-forno, sílica de fumo, pozolanas, cinza volante, xisto cozido e mineral calcário e, se estes cumprirem os requisitos e critérios definidos nas normas NP EN 197-1:2001 e NP EN 197-1:2001/A3:2008, podem ser moídos em simultâneo com o clínquer e com gesso para produzir cimentos correntes dos tipos CEM II, III, IV e V, como podemos verificar na Tabela 4. [2]

Tabela 4 - Designação, notação e composição dos tipos principais de cimentos correntes. [2]

Tipos Principais	Notação	Composição (% mássica)	
		Clínquer	Outro constituinte principal para além do clínquer
Cimento Portland	CEM I	95 – 100 %	
Cimento Portland composto	CEM II	65 - 94 %	Até 35 % de uma adição
Cimento de alto-forno	CEM III	5 – 64 %	36 – 95 % de escória de alto-forno
Cimento Pozolânico	CEM IV	45 - 89 %	11 – 65 % de materiais pozolânicos (de uma mistura de vários)
Cimento Composto	CEM V	20 – 64 %	Mistura de :18 – 50 % de escória de alto-forno e 18 – 50 % pozolanas e/ou cinza volante

Os materiais cimentícios, alternativas ao cimento Portland, são compostos que participam nas reações de hidratação formando quantidades adicionais de fases ligantes de silicato e/ou aluminatos de cálcio hidratados (C-S-H e C-A-H), que contribuem para a densificação da microestrutura e, consequentemente, para a resistência dos materiais. Estes podem classificar-se como: [2]

- materiais pozolânicos ou pozolanas, compostos siliciosos ou aluminossilicatos que reagem com a água na presença de hidróxido de cálcio (CH). São exemplos, as pozolanas naturais, as cinzas volantes e a sílica de fumo. [2]
- Ligantes hidráulicos latentes, compostos constituídos por silicatos e aluminatos de cálcio que endurecem, significativamente na presença de um ativador alcalino, por reação com a água, sendo um exemplo de um ligante hidráulico latente a escória de alto-forno granulada. [2]

2.3.3.2. Cimentos Supersulfatados

Uma nova família de ligantes hidráulicos, cujas propriedades cimentícias advêm da formação de etringite nas faces iniciais de hidratação. O principal interesse é a diminuição do impacto ambiental associado à sua produção, já que liberta menor quantidade de CO₂ para atmosfera, consome menos combustível e podem ser usados diversos subprodutos industriais como matéria-prima (cinzas volantes e escórias de alto-forno). [17][18][19]

Os cimentos supersulfatos com a adição de escórias de alto-forno são geralmente constituídos por 80 – 85 % de escória, 10 – 20 % de sulfato de cálcio e um ativador alcalino (cerca de 5 %), que é frequentemente o cimento Portland. O uso do cimento Portland acelera os processos de hidratação na fase inicial, fornecendo hidróxido de cálcio (CH), que promove a dissolução da escória. Os íons de alumínio, cálcio e silício da escória de alto-forno reagem com os sulfatos de cálcio formando as fases de etringite e silicato de cálcio hidratado. A introdução de uma fonte com alto teor de alumina no sistema aumenta significativamente a formação de etringite. [17][18][19]

As resistências mecânicas aumentam com a temperatura até cerca de 40 °C, no entanto, para temperaturas mais altas, as resistências diminuem significativamente, sendo que a principal causa é atribuída à desidratação ou decomposição da etringite. Por esta razão, os cimentos supersulfatados não são adequados em ambientes quentes. [17][18][19]

2.4. Escória de alto-forno

2.4.1. Processo

A escória de alto-forno é um subproduto da indústria siderúrgica, obtida no estado líquido, a uma temperatura entre 1300 °C e 1600 °C, na parte inferior do forno da transformação de ferro. Se esta for arrefecida lentamente em contacto com o ar, forma-se um material sólido cristalino que não apresenta propriedades hidráulicas, podendo ser usada como agregado fino em substituto parcial do cimento. Quando o processo de arrefecimento é rápido, em que a escória é arrefecida com jatos de água de alta pressão e projetada para o ar através de um tambor rotativo, forma-se um material sólido constituído por aluminossilicatos amorfos, que apresentam propriedades hidráulicas latentes. Posteriormente, esta é seca e moída, apresentando-se sob a forma de um pó fino, sendo designada como escória granulada de alto-forno ou escória de alto-forno. [17][18][19]

2.4.2. Composição e reatividade

A composição química das escórias é muito variável, tal como a natureza dos seus minerais, dependendo da sua origem. Genericamente, a composição consiste em pelo menos dois terços, em massa, de óxidos de cálcio, magnésio e sílica e, aproximadamente, um terço em massa, consiste em óxidos de alumina e quantidades reduzidas de outros óxidos. Na Tabela 5 apresenta-se a composição química típicas das escórias provenientes de algumas regiões do mundo. [17][18][19]

Os minerais maioritários contêm a militite como o seu principal constituinte, que é uma solução sólida de *gehlenite* (C_2AS) e *akermanite* (C_2MS_2). Também é visível a *merwinite* (C_2MS_2), Olivina e outros componentes minoritários como C_3S , C_2S , C_4AF , C_2F e CaO livre, sendo estes componentes minoritários os minerais cimentícios mais comuns da sua constituição. Uma vez que escória de alto-forno é quimicamente semelhante com o cimento Portland, pois contém uma quantidade considerável de silicato tricálcico e silicato bicálcico, pode ser usada como substituto deste como ligante. [17][18][19]

Tabela 5 - A composição química das escórias em algumas regiões do mundo. [19]

Parâmetros	Min	Máx	América do Norte	América central e do Sul	Europa ocidental	Europa Oriental	Índia, Japão, Austrália, África do Sul
SiO_2	32	42	34,6 – 39,9	33,5 – 34,8	32,0 – 39,4	33,5 – 41,5	32,6 – 36,9
CaO	35	48	35,3 – 42,8	39,1 – 43,8	34,9 – 44,3	36,9 – 47,5	33,0 – 43,0
Al_2O_3	6	> 19	6,6 – 11,5	10,0 – 13,0	9,5 – 12,5	5,5 – 12,4	10,2 – 19,3
MgO	3	14	7,0 – 13,1	5,9 – 9,9	5,0 – 13,4	2,5 – 11,2	4,9 – 13,8
TiO_2	0,2	> 2	0,3 – 0,8	0,5 – 0,6	0,4 – 1,3	0,2 – 1,3	0,6 – 2,1
Na_2O_{eq}	0,3	1,2	0,3 – 0,8	0,4 – 0,8	0,3 – 1,2	0,6 – 1,1	0,4 – 0,8
SO_3^a	1	4	2,0 – 3,0	1,1 – 3,7	2,0 – 4,5	1,6 – 3,8	1,7 – 4,0
CaO/SiO_2	0,9	1,3	0,9 – 1,2	1,1 – 1,3	1,0 – 1,3	0,9 – 1,3	0,9 – 1,3

Foram desenvolvidos vários índices para prever e especificar a atividade hidráulica da escória através da composição química, podendo ser observados na Tabela 6. No entanto, o uso destes índices, apesar de serem convenientes na avaliação da reatividade dos mesmos, não são totalmente representativos, pois não apresentam uma relação linear entre as resistências mecânicas e os teores de óxidos da escória. [17][18][19]

Tabela 6 - Sumário de índices usados para avaliação da atividade hidráulica. [19]

Definição	Critério	Ano
$\frac{CaO}{SiO_2}$	-	1886
$\frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$	≥ 1	1909
$\frac{CaO + MgO + 0,33 \cdot Al_2O_3}{SiO_2 + 0,67 \cdot Al_2O_3}$ MnO	≥ 1 $\leq 5 \%wt$	1932
$\frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2}$	≥ 1	1942
$\frac{CaO + CaS + 0,5 \cdot MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + MnO}$	$\geq 1,5$	
$20 + CaO + Al_2O_3 + 0,5 \cdot MgO - SiO_2$	-	1949
$\frac{CaO + CaS + 0,5 \cdot MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + MnO_2}$	$\geq 1,5$	1959
$\frac{CaO + Al_2O_3 - 10}{SiO_2 + 10}$	-	1963
$\frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + TiO_2}$	-	1994
$\frac{CaO + MgO}{SiO_2}$	> 1	1994
$CaO + MgO + SiO_2$	$> 67 \%wt$	2001
		2006

2.4.3. Hidratação das escórias de alto-forno

A hidratação das escórias de alto-forno tem sido objeto de estudo nos últimos anos, não estando totalmente esclarecida relativamente às fases formadas durante a hidratação, o que se deve à sua composição química ser altamente variável, sendo que a utilização das mesmas deve ser objeto de estudo próprio. [17][18][19][20]

As escórias apresentam propriedades hidráulicas latentes, ou seja, capacidade de se auto hidratar e endurecerem, mas como as reações de hidratação são lentas, daí a necessidade de proceder à sua ativação com adição de ativadores/catalisadores. Estas podem ser promovidas pelos seguintes ativadores químicos: cal hidratada, sulfatos de cálcio hidratados, cimento Portland, hidróxidos de metais alcalinos como o hidróxido de potássio e hidróxido de sódio, silicatos alcalinos de sódio ou potássio, ou mesmo a mistura destes compostos. [17][18][19][20]

A Tabela 7 sumaria compostos hidratados prováveis de ocorrer com a utilização dos diferentes ativadores.

Tabela 7 - Possíveis fases formadas durante a hidratação com utilização adição de diferentes ativadores. [20]

Ativador	Fases hidratadas	Fórmula
Hidróxido de Sódio Carbonato de Sódio Silicato de Sódio	Silicato de Cálcio Hidratado	C-S-H
	Aluminato Tetracálcico Hidratado	C_4AH_{13}
	Hidróxido de Magnésio	$Mg(OH)_2$
	<i>Gehlenite ou Strätlingite</i>	C_2ASH_8
Hidróxido de Cálcio	Silicato de Cálcio Hidratado	C-S-H
	<i>Gehlenite ou Strätlingite</i>	C_2ASH_8
	Aluminato Tetracálcico Hidratado	C_4AH_{13}
Sulfato Cálcio Hidratado	Silicato de Cálcio Hidratado	C-S-H
	Etringite	$C_6A\bar{S}H_{32}$
	Hidróxido de Alumínio	$Al(OH)_3$
Cimento Portland	Silicato de Cálcio Hidratado	C-S-H
	Monosulfoaluminato	$C_3A\bar{S}H_6$
	<i>Hydrogarnet</i>	$C_6AFS_2H_8$
	<i>Hydrotalcite</i>	M_5AH_{13}
	Vicatite	$C_3S_2H_3$

As fases hidratadas dependem, em grande parte, dos ativadores utilizados, como mencionados anteriormente, pois quebram ligações químicas existentes nas fases amorfas, provocando a dissolução das espécies iônicas. No entanto, independentemente do ativador utilizado, os produtos da hidratação da escória envolvem sempre a formação de C-S-H e C-A-H. Em suma, os compostos hidratados dependem, naturalmente, dos reagentes.

Durante a hidratação da escória, pode ocorrer simultaneamente dissolução, hidrólise, troca iônica e condensação, havendo assim uma competição entre vários processos de reação. O que limita a velocidade de endurecimento da escória de alto-forno é a sua velocidade de dissolução, sendo que os fatores que mais a influenciam são o pH da solução, a temperatura, o teor de álcalis da escória e o grau de finura das partículas. [20][21]

O aumento do pH da solução favorece a solubilidade, aumentando assim a velocidade de dissolução e formando produtos hidratados estáveis, sendo que a utilização de cal hidratada pode elevar o pH da mesma. [20][21]

A reação de hidratação é um processo exotérmico, ou seja, ocorre liberação de calor durante a reação, designado de calor de hidratação, que é bastante importante para evolução das resistências. Quando a temperatura é baixa, inferior a 10 °C, o calor de hidratação é menor, o que causa o retardamento das resistências iniciais e pode, por vezes, paralisar o tempo de presa, ficando no estado fresco. [17][18][19][20]

A velocidade de dissolução varia de acordo com o grau de finura das partículas, pois quanto menor for o diâmetro da partícula, mais rápida é a dissolução.[2]

3. Procedimento Experimental

Nesta secção são especificados os procedimentos adotados no estudo da caracterização das argamassas nos estados fresco e endurecido, bem como as suas condições de cura, segundo a Norma EN 12004, para argamassas-cola. De salientar que o presente procedimento experimental está descrito pela ordem de ensaios que são normalmente efetuados, durante o estudo de uma argamassa de colagem. [10]

O presente procedimento experimental é dividido em quatro fases: preparação das formulações, caracterização do produto em estado fresco, caracterização do produto endurecido e caracterização química, em que as primeiras três foram realizadas na empresa Saint-Gobain Weber e a última, na Universidade de Aveiro.

3.1. Preparação das formulações

De início procede-se a pesagem da mistura das matérias-primas, utilizando duas balanças digitais distintas, com precisão de $\pm 0,1$ g e $\pm 0,01$ g, dependendo das percentagens dos componentes em estudo. Posteriormente, o produto é colocado num misturador de pó, modelo Y, durante 6 minutos, a fim de obter um produto homogêneo. Na Figura 5 está apresentado o misturador de pó utilizado.



Figura 5 - Misturador de pó, modelo Y.

3.2. Caracterização de Argamassas-Cola

3.2.1. Caracterização do produto em pasta

3.2.1.1. Determinação da água e preparação do amassado

Para a determinação da água do amassado pesaram-se 200 g de produto em pó e gradualmente adicionar água, misturando até se conseguir a consistência desejada, sendo a quantidade de água adicionada um parâmetro a ser registado. A consistência adequada não deve ser excessivamente fluida e não deslizar da espátula. Assim, relacionando o peso da amostra e a quantidade de água adicionada obtém-se a percentagem de água do amassado.



Figura 6 - Determinação da água do amassado.

Após a determinação da percentagem de água é utilizada uma metodologia de tempos para amassar argamassas de colagem, sendo calculada e pesada a quantidade de água equivalente para 2000 g de produto. Seguidamente, o produto em pó é colocado em um recipiente no misturador de argamassas com a velocidade de rotação de 140 ± 5 RPM, por 30 segundos. Depois o recipiente é raspado (para eliminação do produto que se encontra nas laterais e no fundo) durante 1 minuto, ficando a amassar mais 1 minuto. De seguida, o amassado repousa durante 2 minutos e, por fim, amassa mais 15 segundos, estando o produto em pasta pronto a ser aplicado.



Figura 7 - Misturador de argamassas.

3.2.1.2. Determinação do tempo de presa

O tempo de presa das argamassas é determinado a partir de duas metodologias, o método de agulha de Vicat, utilizado para determinar o tempo de presa à temperatura de cura de 7 ± 2 °C, e o método de Vicat, que é utilizado à temperatura de 23 ± 2 °C.

- **Método de agulha de Vicat**

A finalidade do método de agulha de Vicat neste estudo foi determinar o tempo de presa à temperatura de cura de 7 ± 2 °C, tendo sido a NP EN 196-3 adaptada para estas condições. [22] Inicialmente são amassados 200 g de amostra e introduzidos num copo de plástico, até alcançar uma altura de 40 ± 1 mm. De seguida, as amostras são inseridas em uma câmara climatizada, regulada à uma temperatura de 7 ± 2 °C e humidade relativa de 55 ± 5 %. O início de presa é determinado quando a agulha penetra na argamassa e fica a 4 ± 1 mm do fundo do copo, ao passo que o fim de presa é determinado quando a extremidade da agulha apenas penetra 5 ± 1 mm da superfície da pasta. Este ensaio foi efetuado em intervalos de hora a hora para o caso das argamassas em estudo, sendo o procedimento da determinação do tempo de presa executado do seguinte modo: utilizando o aparelho da Figura 9, inicialmente levanta-se a sonda, ajustando a marca de 40 mm, liberta-se a sonda, que deve penetrar perpendicularmente na superfície da pasta, e por fim, regista-se o valor obtido do tempo de presa. Na Figura 8, está identificado um exemplo do registo da presa em função do tempo.

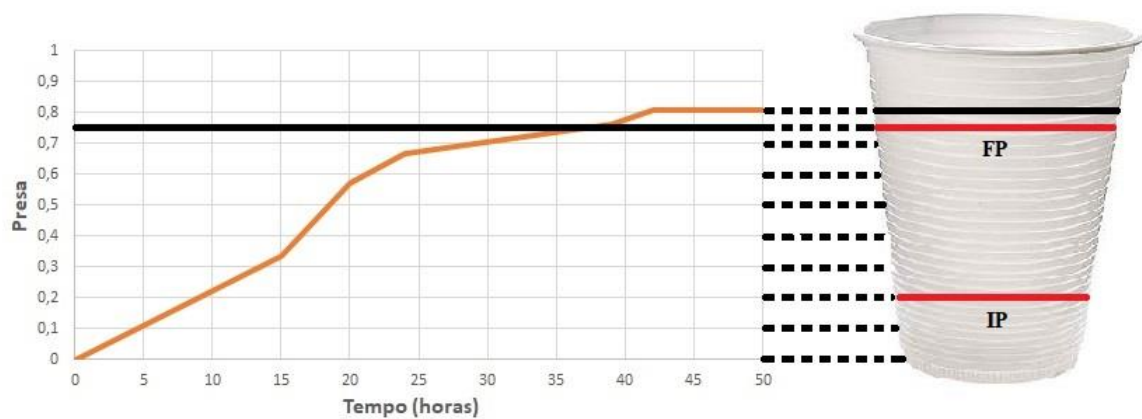


Figura 8 - Evolução da presa em função do tempo. IP – Início de presa; FP – Fim de Presa.



Figura 9 - Aparelho de agulha de Vicat.

- **Método de Vicat**

O tempo de presa foi determinado segundo a norma NP EN 196-3, através do método VICAT. [22] Este método consiste em colocar a argamassa em pasta num molde cilíndrico sobre um suporte metálico, onde é medida a resistência que a argamassa oferece à penetração de uma agulha. Na parte superior do aparelho VICAT (Figura 10), é anexada uma folha onde se regista a distância perfurada pela agulha. O tempo de presa inicial corresponde ao momento em que a agulha não consegue penetrar uma distância de 5 mm do fundo do molde, ao passo que o fim do tempo de presa dá-se quando a agulha já não consegue penetrar, de

todo a superfície da argamassa, sendo este ensaio efetuado em intervalos de 15 minutos, para o caso das argamassas estudadas.



Figura 10 - Aparelho Vicat.

3.2.1.3. Determinação do Poder Molhante e Transferência

A avaliação do poder molhante e transferência tem como objetivo a determinação do tempo de vida da pasta após aplicação, também denominado de tempo aberto.

O poder molhante trata-se da capacidade que uma cola penteada tem para molhar a peça cerâmica e a transferência à quantidade de cola que vem juntamente com a peça, quando esta é descolada.

Após a aplicação da argamassa na placa de betão, é normalmente avaliado o poder molhante da pasta aos 10, 20 e 30 minutos. Aos tempos designados aplica-se uma peça de vidro quadrado, com uma área de 250 mm², sobre o produto, pressionando com o auxílio de um peso sujeito a uma força de $20 \pm 0,05$ N, durante 30 segundos (importante assegurar que as arestas do peso coincidem com as arestas da peça, de modo a garantir a uniformidade da pressão). Após se retirar o peso, avalia-se empiricamente, de 0 a 100 %, a quantidade da peça que ficou coberta pela argamassa (poder molhante). Por fim, separa-se a peça de vidro da cola e avalia-se a percentagem de cola que veio agarrada à peça (transferência). A Figura 12 mostra como é feita a avaliação do poder molhante e transferência da cola.



Figura 11 - Aplicação da argamassa na placa de betão.

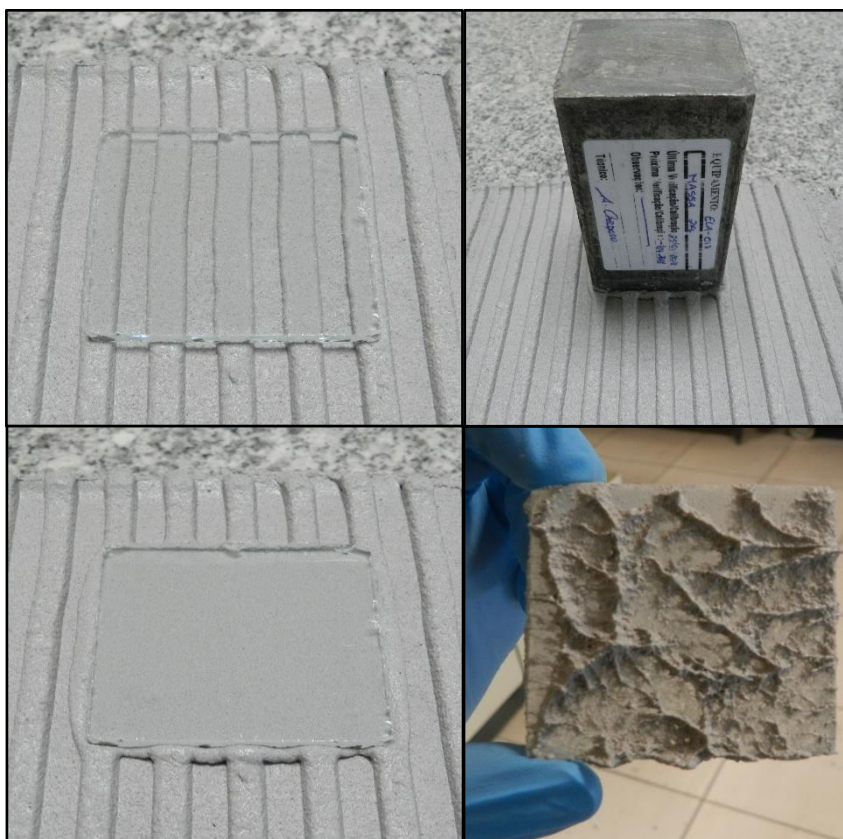


Figura 12 - Procedimento da determinação do poder molhante e transferência.

3.2.1.4. Determinação da Resistência ao Deslizamento Vertical

A determinação da resistência ao deslizamento vertical tem como intuito verificar o comportamento da argamassa quando é aplicada num plano vertical. Este procedimento realiza-se aplicando a argamassa numa placa de betão (penteada com uma talocha dentada de 6 mm) e aguardando 2 minutos. Ao fim deste tempo, é colocada uma peça cerâmica, de 200 g, por cima do produto aplicado e, com o auxílio de um peso metálico, esta é sujeita a uma força de $20 \pm 0,05$ N, durante 30 segundos. A zona de produto é marcada em contacto com a parte superior da peça, com o auxílio de um x-ato, traçando um “risco” ao longo da aresta superior. Coloca-se a placa suavemente na vertical e, ao fim de 20 minutos, mede-se a distância que a peça cerâmica deslizou, em relação à sua posição inicial. Na Figura 13 encontra-se o procedimento utilizado durante o ensaio de deslizamento vertical.



Figura 13 - Procedimento da determinação da resistência ao deslizamento vertical.

3.2.2. Caracterização do produto endurecido

3.2.2.1. Determinação da Resistência à tração Perpendicular

O ensaio de resistência à tração perpendicular, geralmente designado por ensaio de aderência, mede a capacidade que uma cola tem para resistir a uma força de tração que é aplicada perpendicularmente à superfície.

Após as argamassas serem aplicadas nas placas de betão, ficam sujeitas a diferentes tempos e condições de cura, segundo a NP EN 12004. [10] Assim, são colocadas 5 peças de cerâmicas do tipo Bla sobre o produto aplicado, pressionando-as com 2000 g, durante 30

segundos, sendo o conjunto colocado na câmara climatizada, nas condições de 23 ± 2 °C, e humidade relativa de 50 ± 5 %.

Posteriormente, as placas ficam sujeitas a diferentes tempos e condições de cura. Na Tabela 8 estão indicados os tempos e as condições de cura habitualmente utilizados no caso de argamassas-cola.

Tabela 8 - Tempos e condições de cura para argamassas-cola. [10]

7 Dias 14 Dias 28 Dias	As placas permanecem numa câmara climática, à temperatura de 23 ± 2 °C e humidade relativa de 50 ± 5 %. Os elementos cerâmicos usados para o efeito, e para a cura em imersão e no calor, são do tipo Bla, com absorção de água inferior a 0,5 %.
7 Dias + 21 Dias em imersão	Após as placas permanecerem em cura normal durante 7 dias, estas são colocadas num tanque de água, onde irão permanecer durante mais 21 dias, à temperatura de 23 ± 2 °C.
14 Dias + 14 Dias no calor	Após as placas permanecerem em cura normal durante 14 dias, estas são colocadas numa câmara de calor durante mais 14 dias, a uma temperatura de 70 ± 3 °C.
Gelo/Degelo	Após as permanecerem em cura normal durante 7 dias, estas são colocadas num tanque de água, onde irão permanecer durante 21 dias, à temperatura de 23 ± 2 °C. Após imersão em água, é efetuada 25 ciclos. Em cada ciclo de Gelo/Degelo: colocar a placa numa câmara climatiza à temperatura de -15 ± 3 °C durante $2h \pm 20$ min; seguidamente, é retirada da câmara e colocada em água durante $2h \pm 20$ min, à temperatura de 23 ± 2 °C.
Tempo Aberto (TO)	A aderência ao tempo aberto é medida a uma peça cerâmica do tipo AIII, que tenha sido colocada 20 ou 30 minutos após a aplicação da cola, na placa de betão. Estas medições de aderência são efetuadas juntamente com as das amostras preparadas para o ensaio aos 28 dias.

Para todos os casos, a resistência por unidade de área, pode ser determinada pela equação 6:

$$\sigma = \frac{F_d}{A_p} \quad (6)$$

Sendo σ a resistência à tração perpendicular da cola, F_d a força exercida pelo dinamómetro, em Newtons (N), e A_p a área superficial da peça cerâmica em contacto com a cola, em mm².

Quando se efetua o ensaio de tração, é habitual classificar o tipo de rutura que ocorre após a perda de aderência da peça cerâmica. A rutura pode ser dividida maioritariamente, em dois tipos: rutura coesiva ou rutura adesiva pela interface com o cerâmico. Na Figura 14 estão representados os diferentes tipos de rutura.

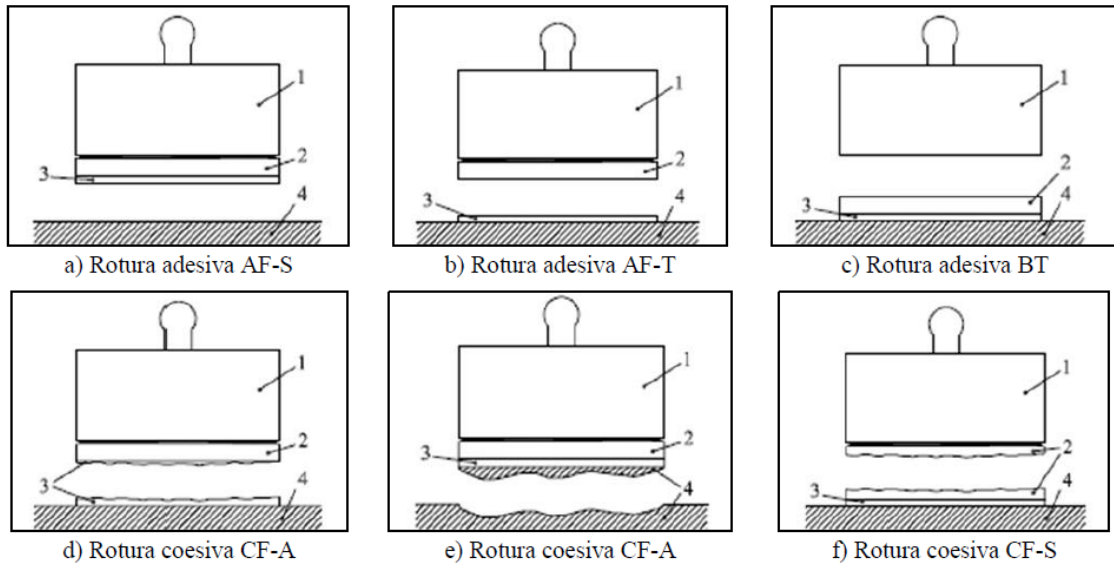


Figura 14 - Diferentes tipos de rutura: 1 – Acessório de tração, 2 – Ladrilho, 3 – Argamassa-cola, 4 – Suporte. [10]

3.2.3. Caracterização química

3.2.3.1. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

Os ensaios de DSC foram feitos utilizando um calorímetro diferencial de varrimento com compensação de potência Perkin Elmer Diamond DSC com objetivo de avaliar o comportamento térmico das amostras, mantidas sempre em condições isotérmicas.

As amostras foram colocadas no DSC, onde estiveram 5 minutos a 10 °C, de forma a estabilizar a linha de base e seguidamente foram aquecidas de 10 °C a 260 °C, a uma velocidade de 10 °C/min.

Partindo dos termogramas obtidos, é possível quantificar a área dos picos endotérmicos e por sua vez calcular o calor envolvido na desidratação das fases formadas.

A equação 7 permite calcular o calor de desidratação:

$$\Delta H_d = \frac{A}{m \cdot \frac{dT}{dt}} \quad (7)$$

Sendo ΔH_d o calor associado à desidratação das fases formadas obtido através da relação da área do pico endotérmico (A) pela massa da amostra analisada (m) e a taxa de aquecimento utilizada $\left(\frac{dT}{dt}\right)$.

3.2.3.2. Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica através da qual se pode acompanhar a variação de massa da amostra (perda ou ganho) em função da temperatura e/ou tempo, enquanto esta é submetida a um aumento constante de temperatura. Foi feita a análise térmica gravimétrica, TG, acoplada à calorimetria diferencial de varrimento, DSC.

Foi utilizado um módulo TGA Setaram, modelo Setsys Evolution 1750, sob fluxo de azoto, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, até uma temperatura máxima de 800 °C, aproximadamente.

3.2.3.3. Difração de raios X (DRX)

A análise de difração de raios X (DRX) é um método analítico que utiliza o espalhamento coerente da radiação X, permitindo efetuar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração (percentual) cristalina. [23] É uma técnica experimental, não destrutiva, muito importante na caracterização dos sólidos.

Foi utilizada um difractômetro de pós Empyrean Panalytical, com condições de operação 40 mA e 45 kV, com passo de $0,0260^\circ$ (2θ) e padrões medidos de 10° a 100° (2θ), aproximadamente. É incidido um feixe de raios-X na amostra pulverizada, seguido da sua difração pelos cristais da amostra, sendo o sinal do feixe difratado recolhido por um detetor que regista a intensidade em função do ângulo (2θ) entre o plano atômico e os feixes incidentes e difratado. A relação entre o comprimento de onda dos raios-X (λ), a distância entre planos atômicos equivalentes (d) e o ângulo de incidência (θ) é descrita pela lei de Bragg:

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (8)$$

onde n é um número inteiro.

3.2.3.4. SEM/EDS

A microscopia eletrônica de varrimento é utilizada para o estudo da morfologia e análise elementar, permitindo obter imagens de alta resolução e, em simultâneo, a determinação da composição química de microrregiões das amostras. Foi utilizada um microscópio SEM, HITACHI SU-70 acoplado com um espectrómetro de energia dispersiva de raios X (EDS, Bruker Quantax 400). [23]

4. Apresentação e Discussão de Resultados

O presente capítulo serve como matriz para a apresentação e discussão dos resultados obtidos, durante o estágio curricular.

Partindo de uma formulação base, resultante de trabalhos anteriores, foi adicionada uma escória com alto teor de alumina (EAL) e analisada a reatividade em função de diferentes proporções de gesso e EAL. Esta reatividade foi avaliada a partir do tempo de presa à temperatura de 7 ± 2 °C e humidade relativa de 55 ± 5 % com o objetivo de obter a relação ótima, que equivale a tempos de presa menos que 48 h. Tendo em conta as condições de cura, foi necessário implementar uma metodologia de avaliação do tempo de presa utilizando o método de agulha de Vicat com intuito de acompanhar a evolução do mesmo. Face à relação ótima obtida, prosseguiu-se a caracterização do produto endurecido de modo avaliar as resistências mecânicas, em particular, a aderência por tração perpendicular.

Seguidamente, foi feita a otimização do produto obtido, melhorando o poder molhante, a transferência e o tempo de presa à temperatura de 7 ± 2 °C e humidade relativa de 55 ± 5 %, através da adição de adjuvantes reológicos.

Por fim, efetuaram-se análises de caracterização química exclusivamente à hidratação, com auxílio das técnicas DSC, TG/DSC e DRX através da combinação dos ligantes minerais, com intuito de identificar as fases formadas associadas às primeiras 24 horas e 21 dias de cura à temperatura ambiente e compreender a sua influência na resistência mecânica nas argamassas. De modo a observar a morfologia das formulações dos ligantes minerais em estudo e obter a sua análise elementar foi efetuada a análise de microscopia de varrimento SEM/EDS realizada no tempo de hidratação de 27 dias.

4.1. Formulação base

A formulação base em estudo, indicada na Tabela 9, apresenta quantidades dos vários componentes, bem como a sua função. Esta formulação resulta de trabalhos prévios realizados pela empresa que implicam a melhor otimização das quantidades usadas e indicados na Tabela 9, com a obtenção de aderências adequadas, embora com deficiências ao nível da reatividade a baixas temperaturas e de um fenómeno de dissolução de uma argamassa em imersão em água, internamente designado por *resoftening*. [24]

Tabela 9 - Formulação base em estudo. [24]

Base Padrão	Quantidade (%)	Classificação/Função
Escória de alto-forno*	33,00	Ligante hidráulico
Cimento Portland	0,89	Ligante hidráulico / ativador
Areia Siliciosa	51,76	Agregado
Carbonato de Cálcio	9,00	Agregado
Éter de Celulose	0,25	Adjuvante reológico
Resina	3,50	Ligante orgânico
Cal Hidratada	0,10	Ligante/ativador
Gesso Hemi-hidratado	0,20	Ligante/regulador de presa
Anidrite	1,30	Ligante/regulador de presa

*No anexo C, encontra-se a composição química, área superficial específica e diâmetro médio da partícula.

A Tabela 10 apresenta os resultados prévios da Base Padrão, relativos a um produto comercial da Saint - Gobain Weber realizada com base nas proporções dos componentes indicada na Tabela 9. O destaque principal destes resultados prende-se com a observação de tempos de presa mais longos, em particular, a temperaturas de $7 \pm 2^\circ\text{C}$.

Tabela 10 - Resultados prévios da Base Padrão. [24]

% H ₂ O	20,5		
Tempo de Presa (h:min) vs Temperatura	7 ± 2 °C	23 ± 2 °C	
Início	> 48 horas	18:25	
Fim		19:25	
Tempo aberto	Poder Molhante (%)	Transferência (%)	
20 min	90	85	
30 min	80	60	
Deslizamento (mm)	0		
Resistência à tração Perpendicular (N/mm ²)			
Tempo de cura	Média	Desvio	Erro
7 Dias	1,44	0,08	0,03
Rutura	95 % CFA e 5 % AFT		
14 Dias	1,64	0,05	0,02
Rutura	90 % CFA e 10 % AFT		
7 dias + 21 dias H ₂ O	1,56	0,25	0,11
Rutura	70 % CFA e 30 % AFT		
14 dias + 14 dias Calor	1,88	0,61	0,27
Rutura	30 % CFA e 70 % AFT		

A EAL foi adicionada à formulação base em estudo com objetivo de aumentar a reatividade, catalisando os processos de hidratação nas fases iniciais, especialmente a temperaturas abaixo de 10 °C. Para o efeito, alteraram-se as proporções de gesso e EAL, na expectativa de obter um tempo de presa mais rápido, admitindo que a melhor relação resulta na formação de maior quantidade de etringite sem, contudo, prejudicar a hidratação posterior do silicato tricálcico (C_3S) e, consequentemente, formação do silicato cálcio hidratado (C-S-H).

Ao longo deste estudo foram utilizados dois lotes distintos da EAL (EAL_1 e EAL_2) cuja composição química é indicada na Tabela 11. Na verdade, espera-se que os dois lotes apresentem uma composição química similar, por corresponderem a material da mesma origem. A principal diferença de desempenho entre ambos advém da superfície específica e da dimensão média das partículas como resultante de um processo de moagem ainda em fase experimental.

Tabela 11 - Composição de óxidos da EAL_1 e EAL_2. [25]

	EAL_1	EAL_2
TEOR DE ÓXIDOS	Peso (%)	Peso (%)
Al_2O_3	32,31	34,81
CaO	34,38	31,51
SiO_2	15,44	14,95
MgO	9,63	10,20
SO_3	3,48	5,25
Fe_2O_3	3,15	1,84
K_2O	0,17	0,23
P_2O_5	0,35	0,20
MnO	0,35	0,20
Na_2O	0,28	0,22
TiO_2	0,08	0,06
Outros	0,36	0,54
TOTAL	100,00	100,00

Na Tabela 12 apresenta os resultados da área superficial específica e o diâmetro médio da partícula dos dois lotes EAL. A EAL_1 apresenta partículas de menores dimensões e uma maior área superficial específica, o que nos indica que é potencialmente mais reativa do que a EAL_2.

Tabela 12 - Área superficial específica e diâmetro médio da partícula (BET). [25]

	Área superficial específica (m ² /g)	D ₅₀ (μm)
EAL_1	1,02	22,67
ELA_2	0,49	26,51

4.1.1. Estudo da relação ótima entre Gesso versus EAL.

Na Tabela 13 estão apresentadas as combinações efetuadas, fixando a percentagem de gesso e alterando a percentagem de EAL até obtenção do caso que resulta na reatividade maior da argamassa. O gesso é uma combinação de uma quantidade de gesso hemi-hidratado e anidrite. As quantidades são adicionadas à formulação existente, sem compensação dos componentes restantes.

Tabela 13 - Variação das percentagens de Gesso versus EAL (relativamente à formulação total).

Argamassas					
Gesso Hemi-hidratado (%)	Anidrite (%)	EAL (%)	Rácio	EAL_1	EAL_2
0,2	1,3	1,5	1	A.1	A.1.1
		2,25	0,67	A.2	A.2.1
		3,5	0,43	A.3	A.3.1
0,4	2,6	2	1,5	B.1	B.1.1
		3	1	B.2	B.2.1
		4,5	0,67	B.3	B.3.1
		7	0,43	B.4	B.4.1
0,8	5,2	4	1,5	C.1	C.1.1
		6	1	C.2	C.2.1
		9	0,67	C.3	C.3.1
		14	0,43	C.4	C.4.1

De modo a avaliar a reatividade da argamassa, determinou-se o tempo de presa de cada amostra em estudo, ou seja, é o tempo que decorre entre o instante em que a pasta inicia a presa até ao instante em que o produto está completamente endurecido. Quanto menor é o tempo de presa, maior a reatividade, que resulta da reação de hidratação mais rápidas. Foi utilizado o método de agulha de Vicat para avaliar os tempos de presa de cada argamassa

em estudo, à temperatura de cura de 7 ± 2 °C e humidade relativa de 55 ± 5 %. Na Tabela 14 apresentam-se os tempos de presa finais de cada amostra, assim como a quantidade de água utilizada.

Tabela 14 - Tempos de presa e quantidade de água utilizada das amostras em estudo utilizando dois lotes de EAL distintas.

Amostras (EAL_1)	Tempo de Presa (horas) 7 ± 2 °C	Amostras (EAL_2)	Tempo de Presa (horas) 7 ± 2 °C	% Água
A.1	> 48	A.1.1	> 48	21,50
A.2	> 48	A.2.1	> 48	
A.3	> 48	A.3.1	> 48	
B.1	> 48	B.1.1	> 48	22,00
B.2	> 48	B.2.1	> 48	
B.3	≈ 37	B.3.1	≈ 45	
B.4	> 48	B.4.1	> 48	
C.1	> 48	C.1.1	> 48	22,50
C.2	≈ 48	C.2.1	> 48	
C.3	≈ 14	C.3.1	≈ 44	
C.4	≈ 15	C.4.1	≈ 45	

Analisando os resultados obtidos, é notório que na utilização do lote 2, utilizando os mesmos rácios aplicados, verifica-se a mesma tendência embora também se note que os tempos de presa são superiores, para todas as combinações, relativamente às mesmas do lote 1 incorporado, sugerindo que alguma propriedade entre os dois lotes não apresenta exatamente a mesma dimensão. Seguindo a Tabela 12, desde logo, evidencia-se que a superfície específica como propriedade com resultados muito distintos e que podem ser a origem do comportamento ao nível do produto final.

Analisando as argamassas em estudo, à temperatura de cura de 7 ± 2 °C e humidade relativa de 55 ± 5 %, o rácio ótimo entre a quantidade de gesso e de EAL é de 0,67, especialmente para as argamassas B.3 e C.3 do lote 1 e B.3.1 e C.3.1 do lote 2, sendo estas que apresentaram menor tempo de presa, com o potencial aumento da formação de etringite nas primeiras horas de hidratação.

Na Figura 15 é visível a evolução do tempo de presa, das argamassas ótimas em estudo, B.3, C.3, B.3.1 e C.3.1, à temperatura de cura 7 ± 2 °C, sendo que a intersecção da linha preta com a evolução da presa das argamassas se considere o fim de presa. Embora se considere que o rácio ótimo é 0,67, foi realizada a caracterização das argamassas com rácio 1 para efeitos de comparação.

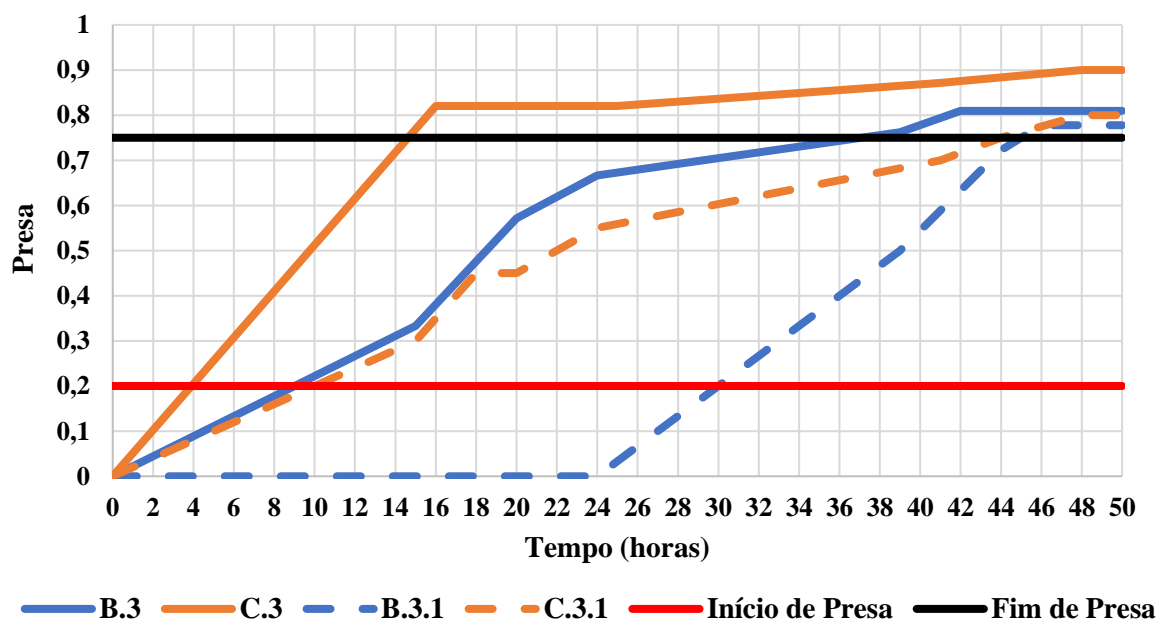


Figura 15 - Tempo de presa das argamassas ótimas.

4.1.2. Aderência por tração perpendicular

Face aos resultados obtidos relativos ao tempo de presa, é necessário avaliar a resistência mecânica que, para o caso de uma argamassa-cola, se reflete na medição de aderência por tração perpendicular sobre uma placa de betão e de acordo com os métodos de ensaio indicados na parte experimental. As formulações estudadas estão apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 - Formulações em estudo.

Materiais constituintes	B.2/B.2.1	B.3/B.3.1	C.2/C.2.1	C.3.1*
Escória de alto-forno	33	33	33	33
Cimento Portland	0,89	0,89	0,89	0,89
Areia Siliciosa	47,26	45,76	41,26	38,26
Carbonato de Cálcio	9,0	9,0	9,0	9,0
Éter de Celulose	0,25	0,25	0,25	0,25
Resina	3,5	3,5	3,5	3,5
Cal Hidratada	0,1	0,1	0,1	0,1
Gesso Hemi-hidratado	0,4	0,4	0,8	0,8
Anidrite	2,6	2,6	5,2	5,2
EAL_1/EAL_2	3,0	4,5	6,0	9,0*

*Só foi utilizada o EAL_2 porque o lote EAL_1 já tinha sido totalmente consumida.

Os resultados obtidos para a aderência por tração perpendicular das formulações estudadas estão representados nas Figuras 16 e 17. A linha a tracejado indica os valores mínimos exigidos pela Norma EN 12004, sendo que a vermelho indica uma cola do tipo C1 e a preto uma cola do tipo C2.

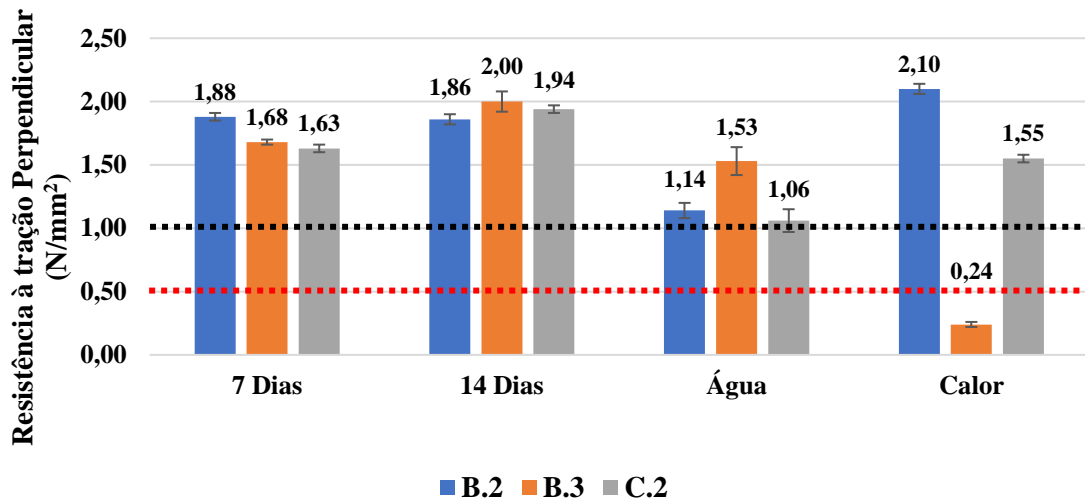


Figura 16 - Aderência por tração perpendicular das argamassas B.2, B.3 e C.2.

Relativamente aos resultados das formulações preparado com a EAL do lote 1, analisando os resultados obtidos, verifica-se que os valores são satisfatórios, sendo superiores a 1 N/mm^2 à exceção da amostra B.3 após ação do calor, que apresenta um valor significativamente inferior ao mínimo exigido pela norma. [10] Uma causa possível para este resultado poderá ser a decomposição da etringite, que se formou durante a fase de hidratação, quando submetido a temperaturas elevadas ($> 70 \text{ }^\circ\text{C}$) [2]; outra possibilidade pode ser a retração do material, possivelmente aumentada com o aumento da temperatura, embora se considere esta opção menos possível porque tal deveria ser o caso também para as outras formulações.

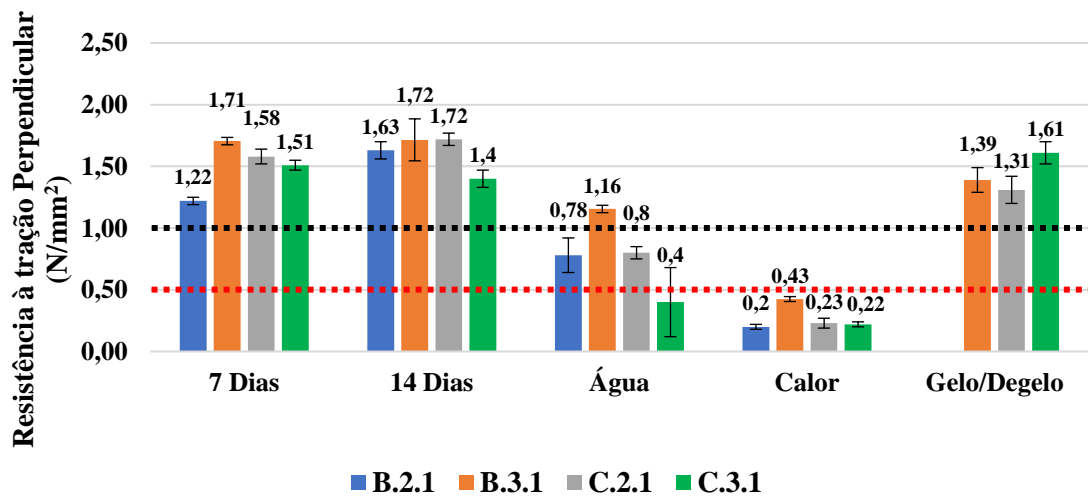


Figura 17 - Aderência por tração perpendicular das argamassas B.2.1, B.3.1, C.2.1 e C.3.1.

De acordo com os resultados obtidos para as formulações com o uso da EAL_2, verifica-se uma diminuição dos valores das aderências em relação ao uso da EAL_1. Relativamente aos ensaios após imersão em água, apenas a amostra B.3.1 apresenta resultados similares às argamassas do lote EAL_1. O aumento de gesso de 3 % para 6 %, tem impacto significativo diminuindo os valores das resistências mecânicas no caso da imersão na água, havendo descalcificação do C-S-H, que se reflete na perda de resistência. Quanto às alterações das amostras verificadas na presença de calor, é de notar que existe uma diminuição dos valores de aderências, o que já foi explicado anteriormente. No entanto, as amostras B.2.1 e C.2.1 revelam que existe um impacto negativo na alteração do lote de escória em relação a B.2 e C.2, quando submetidos ao calor e imersos na água. Os resultados obtidos ao nível de resistência ao gelo e degelo são favoráveis em todas as argamassas (para a argamassa B.2.1, não foi efetuada por limitação de tempo). Era de esperar valores similares aos resultados após imersão, mas tal não se verifica, pelo facto que as argamassas estarem mais tempo expostas em água e que por sua vez, proporciona a formação de mais fases.

A formulação B.3.1 apresentou os melhores resultados relativamente ao tempo de presa, à temperatura de cura 7 ± 2 °C e aderências satisfatórias. Por isso, foi a formulação considerada com maior detalhe na continuidade do estudo, especialmente ao nível de otimização do tempo de vida e do próprio tempo de presa, pela correção de adjuvantes típicos. No entanto, considerando que os valores de aderência após ação de calor são baixos, recomenda-se uma análise da retração da argamassa no sentido de esclarecer a sua potencial influência. Em paralelo, admitindo que outra causa possível, até mais possível, pode advir da decomposição de etringite, procedeu-se também à avaliação das fases potencialmente formadas nestas combinações realizadas. As secções seguintes refletem as ações realizadas nestes domínios e resultados respetivos.

4.1.3. *Resoftening*

Foram identificados dois problemas associados quando a argamassa está sujeita a um ambiente húmido ou em contacto com a água: baixas resistências mecânicas e a perda de coesão das partículas na superfície da argamassa, internamente designado por *resoftening*.

Para entender a origem destes problemas, foram avaliadas as resistências mecânicas e analisadas o *resoftening* das argamassas B.3.1 e C.3.1 sujeitas a diferentes tempos e condições de cura. Na Figura 18 estão indicadas as etapas procedidas em diferentes tempos e condições de cura que foi estudado. A avaliação do *resoftening* é feita à superfície da argamassa e no local onde foi removida a peça cerâmica no fim de cada etapa, sendo que quando as placas permanecem na sala de cura aos 28 dias, a temperatura de 23 ± 2 °C e humidade relativa de 50 ± 5 %, é analisada 7 em 7 dias. A avaliação na prática consiste na simples aplicação de um processo de abrasão com dedo, após as condições de cura mencionadas.

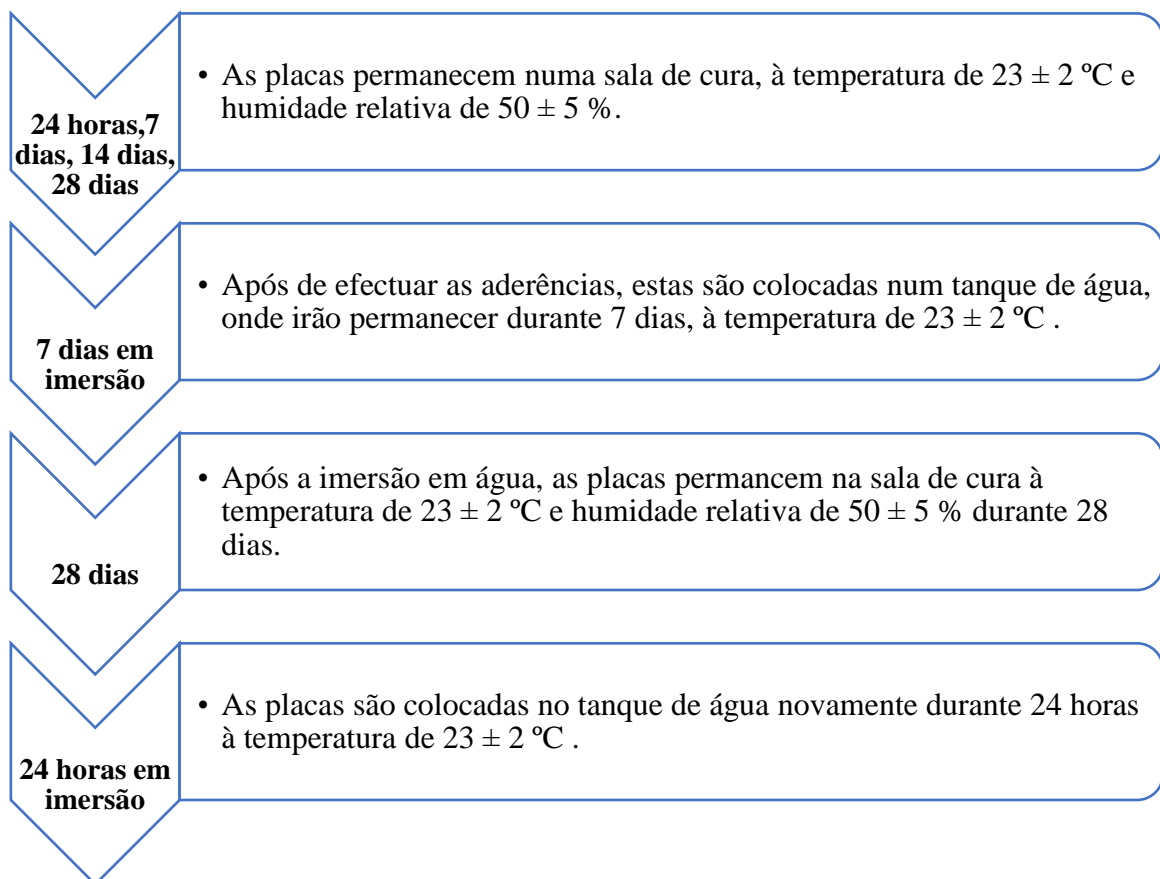


Figura 18 - Diferentes etapas do estudo submetidas a diferentes tempos e condições de cura.

Os resultados obtidos para a aderência por tração perpendicular das argamassas B.3.1 e C.3.1 estão representados na Figura 19.

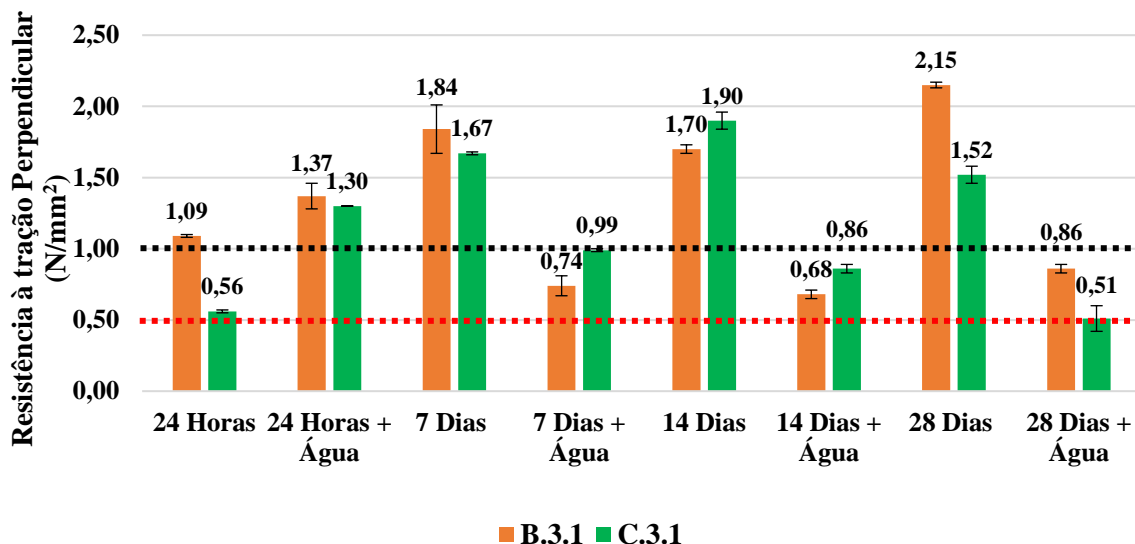


Figura 19 - Aderência por tração perpendicular das argamassas B.3.1 e C.3.1.

Segundo os resultados obtidos, a argamassa B.3.1 apresenta resistências mecânicas satisfatórias, superiores a 1 N/mm^2 , quando se encontra à temperatura ambiente, sendo visível um aumento gradual das aderências com o passar do tempo. Após imersão em água, as resistências mecânicas são baixas, sendo inferiores a 1 N/mm^2 à exceção quando submetidas a um tempo de cura de 24 horas, que apresenta um valor superior ao mínimo exigido pela norma. A argamassa C.3.1 apresenta aderências satisfatórias à temperatura ambiente à exceção das 24 horas. Também é notório um aumento gradual das aderências das 24 horas aos 14 dias e com uma ligeira diminuição nos 28 dias. Após imerso em água, quando submetidas a tempos de cura de 14 e 28 dias, apresentam valores significativamente inferiores ao mínimo exigido pela norma.

Partindo dos resultados obtidos das argamassas B.3.1 e C.3.1, é visível a progressão da hidratação relativamente com o aumento gradual das aderências ao longo do tempo, sendo que nas primeiras 24 horas a fase predominante é a etringite e, em tempos de cura mais longos, dá-se a formação do silicato cálcio hidratado (C-S-H), estando de acordo com a Figura 4 da secção 2.3.3. É visível uma diminuição dos valores das resistências mecânicas quando submetidas em água em tempos de cura mais longos, sendo a principal causa, provavelmente a descalcificação das fases incompletas do silicato cálcio hidratado, que se

reflete na perda de resistência. Após imersão em água às 24 horas, não é notório a perda de resistência porque durante este período, forma-se o silicato cálcio hidratado.

Após imersão em água dos diferentes tempos de cura, foi analisada o *resoftening* das argamassas em estudo, durante 28 dias, de 7 em 7 dias, à temperatura de 23 ± 2 °C e humidade relativa de 50 ± 5 °C, e no fim são colocadas em água durante 24 horas e novamente é analisada. Na tabela estão indicados os resultados obtidos desta análise.

Tabela 16 - Resultados da análise do *resoftening*.

		<i>Resoftening</i>				
		7 Dias	14 Dias	21 Dias	28 Dias	24 Horas em Água
B.3.1	Superfície da argamassa	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
	Superfície do grés	Não	Não	Não	Não	Não
C.3.1	Superfície da argamassa	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
	Superfície do grés	Não	Não	Não	Não	Não

Os resultados obtidos foram idênticos em ambas as argamassas, dado que há superfície da argamassa à uma perda de coesão das partículas e desfaz-se quando este é sujeito à abrasão. No entanto, no local onde foi removida o grés, não apresentava *resoftening*.

Admite-se que os fenómenos envolvidos na perda de coesão das partículas há superfície são a hidratação e secagem. Se a secagem for lenta e a hidratação for rápida, há endurecimento da argamassa e forma-se as fases hidratadas adequadamente. No entanto, se a secagem for rápida e a hidratação lenta, há o endurecimento da argamassa, mas não se formam as fases hidratadas suficientes, o que leva ao *resoftening* em condições de alta humidade ou em contato com a água. [24] Na superfície onde é removida o grés, não apresenta *resoftening*, porque a água não atinge precocemente esta área, e a hidratação ocorre adequadamente.

4.1.4. Adição de adjuvantes reológicos

Após o estudo da relação ótima entre a quantidade de gesso e EAL, foi avaliado o tempo de vida da pasta aplicada e efetuadas ajustes pela adição de adjuvantes reológicos, nomeadamente éter de amido, de modo a melhorar a trabalhabilidade e permitir um tempo de vida maior. Na Tabela 17 estão identificados os tipos de éteres de amido estudados, a percentagem de água utilizada e os resultados obtidos relativamente ao poder molhante e à transferência (propriedades que refletem o tempo de ciclo da pasta aplicada).

Os tipos I e I_a correspondem a éteres de amido com menor impacto na hidratação de cimentos, segundo a ficha técnica dos fornecedores presente no Anexo C. O tipo 1,5 deverá corresponder a maior retardamento de presa de cimento Portland.

Tabela 17 - Poder molhante (PM) e transferência (TR) das amostras em estudo.

B.3.1								
Amostra	B.3.1		+ Tipo I (0,10 %)*		+ Tipo 1,5 (0,10%)*		+ Tipo I _a (0,025 %)*	
% Água	22,5		25,0		25,0		23,5	
Tempo (min)	PM	TR	PM	TR	PM	TR	PM	TR
10 min	100	45	100	100	95	95	100	100
20 min	90	45	90	60	90	80	90	80
30 min	60	10	70	50	70	30	80	75

*As percentagens das celulosas utilizadas são sobre a massa total da formulação.

Analisando os resultados obtidos, a formulação B.3.1 apresenta valores de poder molhante e transferência (especialmente este) reduzidas após 30 minutos, o que certamente condiciona o tempo de vida da pasta aplicada e o tempo aberto da argamassa. Adicionando éter de amido à amostra, verificou-se uma melhoria do PM e TR aos 20 e 30 minutos. O uso do éter de amido Tipo I_a exibiu melhores resultados comparativamente às outras, com um poder molhante de 90 % e 80 % e uma transferência para a peça cerâmica de 80 % e 75 % para tempo aberto de 20 e 30 minutos, respetivamente.

4.1.5. Adição de adjuvantes

A partir da versão elaborada na secção anterior, B.3.1 + 0,025 % éter de amido Tipo I_a, foram adicionados sulfato de sódio (SS) e cloreto de sódio (CS) e uma combinação de ambos, no intuito de aumentar a reatividade dos processos de hidratação. Para tal, foi utilizado o método de agulha de Vicat para avaliar o tempo de presa, à temperatura de cura de 7 ± 2 °C e humidade relativa 55 ± 5 %. Na Tabela 18 estão indicadas as formulações estudadas com adição de adjuvantes.

Tabela 18 - Formulações estudadas com adição de adjuvantes.

B.3.1				
Materiais constituintes	+ Tipo I _a	+ Tipo I _a + SS	+ Tipo I _a + CS	Tipo I _a + SS+ CS
Escória de alto-forno	33,00	33,00	33,00	33,00
Cimento Portland	0,89	0,89	0,89	0,89
Areia Siliciosa	45,74	45,24	45,24	44,74
Carbonato de Cálcio	9,00	9,00	9,00	9,00
Éter de Celulose	0,25	0,25	0,25	0,25
Resina	3,50	3,50	3,50	3,50
Cal Hidratada	0,10	0,10	0,10	0,10
Gesso Hemi-hidratado	0,40	0,40	0,40	0,40
Anidrite	2,60	2,60	2,60	2,60
EAL_2	4,50	4,50	4,50	4,50
Tipo I _a	0,025	0,025	0,025	0,025
Sulfato de Sódio (SS)	-	0,50	-	0,50
Cloreto de Sódio (CS)	-	-	0,50	0,50

Na Tabela 19 apresentam-se os tempos de presa finais de cada amostra e quantidade de água utilizada. A Figura 20 apresenta a evolução da presa ao longo do tempo.

Tabela 19 - Tempos de presa e quantidade de água utilizada das amostras em estudo.

Amostras	Tempo de Presa	
	(horas)	% Água
	$7 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$	
B.3.1 + Tipo I _a	> 48	23,5
B.3.1 + Tipo I _a + SS	≈ 37	
B.3.1 + Tipo I _a + CS	≈ 46	
B.3.1 + Tipo I _a + SS + CS	≈ 41	

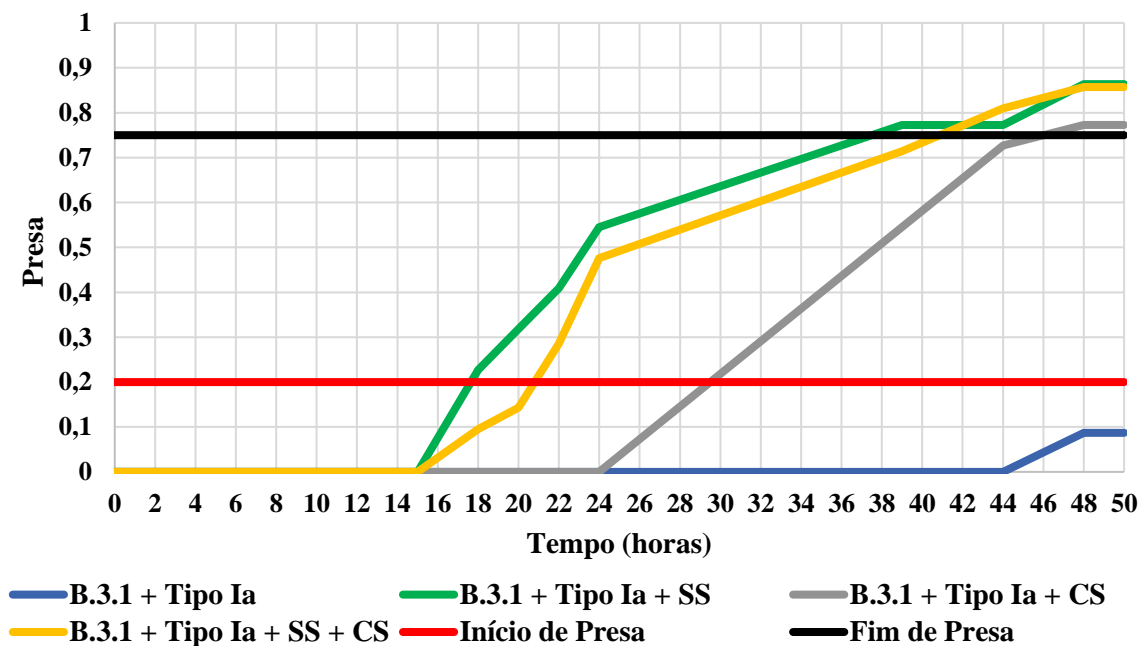


Figura 20 - Tempos de presa das argamassas em estudo na adição de adjuvantes.

Analisando os resultados obtidos, para o fim dos tempos de presa das amostras em estudo, verifica-se uma melhoria significativa com adição dos dois adjuvantes. A argamassa B.3.1 + Tipo I_a + SS apresenta o tempo de presa mais reduzido, com fim de presa de 37 horas. Também a argamassa B.3.1 + Tipo I_a + SS + CS apresenta um tempo de presa significativamente reduzido de 41 horas. A presença de sulfato de sódio e cloreto sódio parece favorecer a reação de hidratação nas fases iniciais, funcionando como ativadores alcalinos, promovendo a dissolução e a formação de fases.

Procedeu-se, posteriormente, à caracterização do produto endurecido, pela determinação de aderência por tração perpendicular, das argamassas B.3.1 + Tipo I_a, B.3.1 + Tipo I_a + SS e B.3.1 + Tipo I_a + SS + CS, representados na Figura 21.

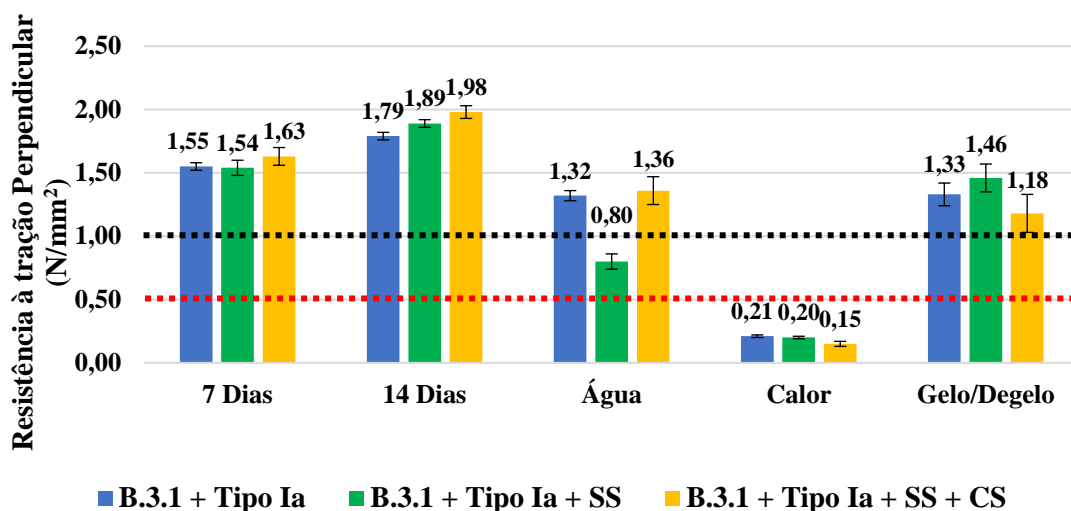


Figura 21 - Aderência por tração perpendicular das argamassas em estudo.

A análise dos resultados apresentados na Figura 21 evidencia valores satisfatórios, acima do valor estabelecido em norma, exceto quando submetidos ao calor. É notório uma melhoria das aderências na adição do sulfato de sódio à argamassa B.3.1 + Tipo I_a, sendo que argamassa que contém a combinação dos dois adjuvantes, sulfato de sódio e cloreto sódio, apresenta as aderências mais elevadas. A presença dos dois adjuvantes, favorecem as reações de hidratação nas fases iniciais, na formação de etringite e, em idades mais avançadas, na formação de silicato cálcio hidratado, sendo que não foi encontrada na literatura que evidencie tal facto. No entanto, destaca-se a mesma tendência descrita e explicada anteriormente quando submetidos no calor, nas Figuras 16 e 17.

4.2. Caracterização das fases formadas após hidratação dos ligantes minerais

Com objetivo de identificar e analisar a estabilidade das fases em tempos de cura de 24 horas e 21 dias à temperatura ambiente, utilizaram-se as técnicas DSC, TG/DSC e DRX, que permitem compreender a sua influência na resistência mecânica nas argamassas. Por último, foi efetuada a análise de microscopia de varrimento SEM/EDX realizada no tempo de hidratação de 27 dias, de modo a observar a morfologia e análise elementar. Na Tabela 20, estão identificadas as formulações em análise e a percentagem de água utilizada. Foram analisadas as fases formadas após a hidratação dos ligantes minerais em estudo, isto é, considerando apenas a relação dos ligantes e eliminando constituintes como os agregados, a resina e a celulose.

Tabela 20 - Formulações em estudo dos vários ligantes minerais.

Materiais constituintes	Base Química	Base Química + OPC	Base Química + CAL	Base Química + OPC + CAL
Escória de alto-forno	33,00	33,00	33,00	33,00
Gesso Hemi-hidratado	0,40	0,40	0,40	0,40
Anidrite	2,60	2,60	2,60	2,60
EAL_2	4,50	4,50	4,50	4,50
Cimento Portland	-	0,89	-	0,89
Cal Hidratada	-	-	0,10	0,1
% Água	37,00	38,00	38,50	38,50

4.2.1. DSC

Com objetivo de avaliar o comportamento térmico das combinações dos vários ligantes minerais em estudo, foram analisadas e comparadas as fases formadas pela hidratação. A análise foi realizada em dois tempos de cura, nomeadamente às 24 horas e 21 dias. Nas Figuras 21 e 22 são apresentados os resultados obtidos da análise térmica no tempo de cura de 24 horas e 21 dias, respetivamente. Foi utilizada a técnica de análise DSC devido a sua sensibilidade na avaliação do comportamento térmico, sendo esta limitada numa gama de temperaturas de 0 – 260 °C.

➤ Tempo de cura de 24 horas:

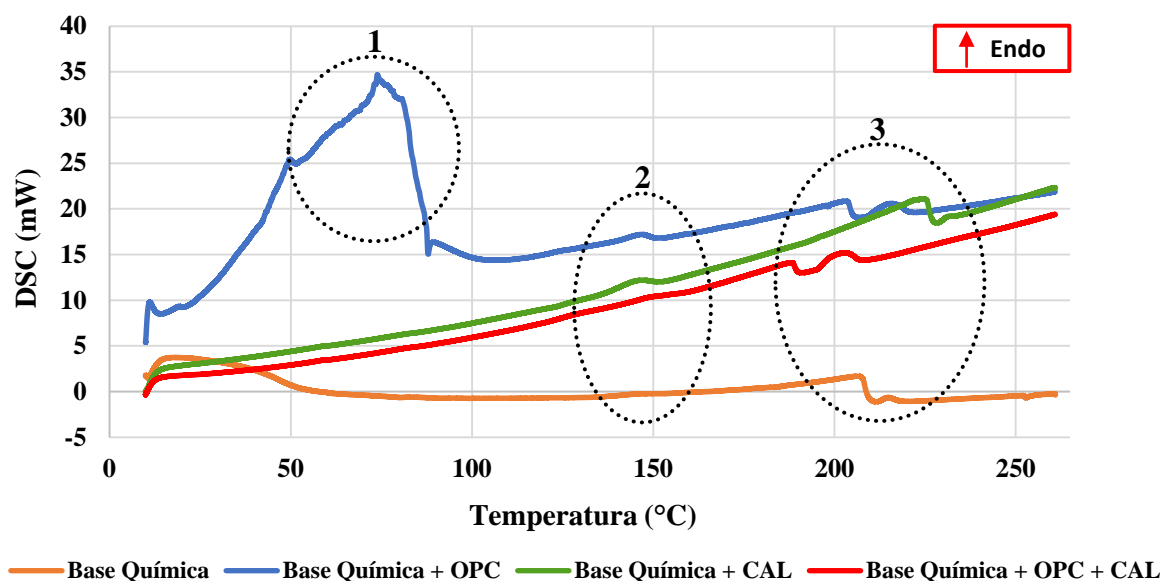


Figura 22 - Análise DSC das formulações estudadas com tempo de cura de 24 horas.

Analisando os resultados obtidos, são visíveis três intervalos de temperatura onde se podem identificar picos endotérmicos, associados às diferentes fases formadas no processo de hidratação.

Na Base Química + OPC é observável um grande pico endotérmico no intervalo de temperaturas de 10 – 100 °C, resultado de perda de água livre e, possivelmente, das reações de desidratação associadas a perda de água do silicato cálcio hidratado. O facto de se observar apenas nesta amostra, um pico endotérmico neste intervalo de temperaturas, leva a crer que é uma anomalia e poderá estar relacionado na má preparação da amostra, sendo recomendado preparar novamente a amostra para aferição final. [26][27]

No segundo intervalo, na gama de temperaturas de 140 – 150 °C, é identificado um pico endotérmico em todas as amostras, exceto na Base Química, que se considera devido à formação de etringite durante a hidratação. [26][27]

No terceiro intervalo, na gama de temperaturas de 185 – 235 °C é possível identificar dois picos endotérmicos, observável na Base Química + OPC e Base Química + CAL + OPC, associados à desidratação ou decomposição do gesso, que geralmente ocorre em temperaturas entre 180 e 250 °C.

➤ Tempo de cura de 21 dias:

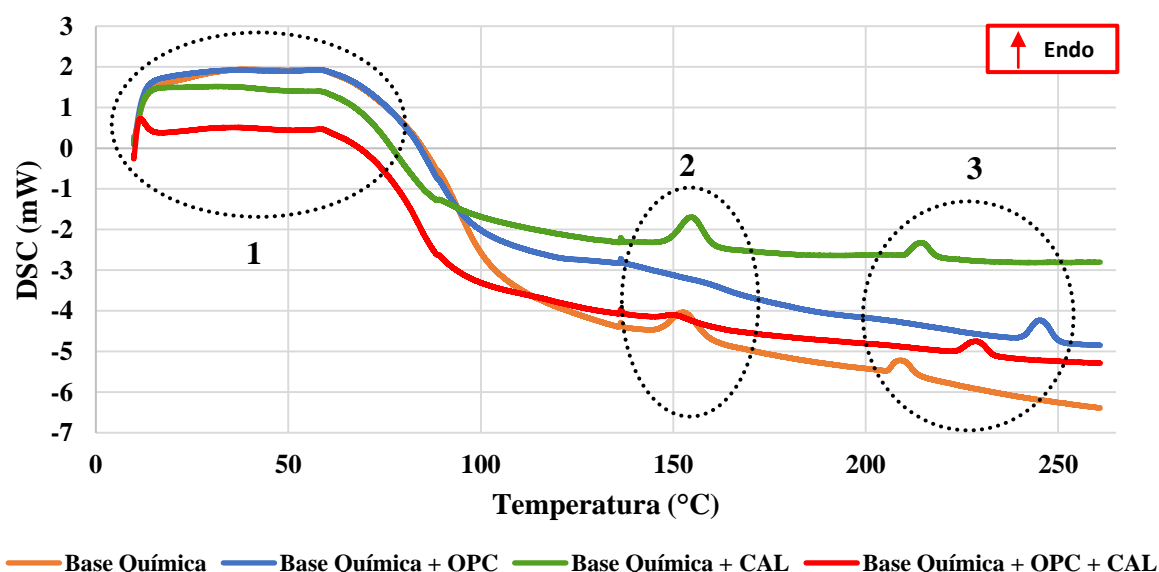


Figura 23 - Análise DSC das formulações estudadas com tempo de cura de 21 dias.

Analisando o gráfico referente ao tempo de cura de 21 dias, é notório a observação de três intervalos de temperatura referentes a picos endotérmicos, como observado anteriormente. O primeiro intervalo é similar em todas as amostras, associado a perda de água livre e, possivelmente, resultado de reações de desidratação ligado a perda de água do silicato cálcio hidratado, a temperaturas de 10 – 100 °C. Porém, nota-se a evolução das fases em relação ao tempo de cura de 24 horas, sendo que na amostra Base Química + OPC é de ressaltar que há um consumo ou conversão da fase formada no segundo intervalo de temperaturas. Relativamente à Base Química, verifica-se o aparecimento de uma fase no segundo intervalo, após 21 dias de cura e que o aproxima muito da formulação Base Química + Cal, sendo esta atribuída à formação tardia de etringite, pois as reações demoram mais tempo a acontecer. [26][27]

De modo a retirar conclusões adicionais, calculou-se a área dos picos endotérmicos e o calor de desidratação associado, estando os resultados obtidos descritos na Tabela 21.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Tabela 21 - Área dos picos endotérmicos e calor de desidratação associado.

		24 Horas				21 Dias		
		Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 1	Pico 2	Pico 3
Base Química	T (°C)	17,73	-	206,45	214,75	38,25	152,67	209,32
	Área (mJ)	-	-	551,96	9,27	-	30,59	12,52
	ΔH (J/s)	-	-	114,18	1,92	-	7,95	3,25
Base Química + CAL	T (°C)	-	145,16	221,98	231,23	31,16	154,80	214,49
	Área (mJ)	-	47,74	502,99	7,11	-	30,71	11,58
	ΔH (J/s)	-	7,12	75,00	1,06	-	6,86	2,59
Base Química + OPC	T (°C)	74,92	146,17	202,74	215,39	37,46	-	245,36
	Área (mJ)	-	54,43	268,17	54,11	-	-	17,39
	ΔH (J/s)	-	11,08	54,57	11,01	-	-	2,96
Base Química + OPC + CAL	T (°C)	-	148,06	187,52	202,11	35,72	150,51	228,83
	Área (mJ)	-	44,49	103,01	64,25	-	8,49	11,67
	ΔH (J/s)	-	10,24	23,72	14,79	-	2,34	3,21

Após análise da Tabela 21 é possível verificar alterações dos valores de entalpia de desidratação nos tempos de cura de 24 horas e 21 dias. No tempo de cura de 24 horas, nomeadamente no pico 2, é visível uma diminuição no calor de desidratação da amostra designada como Base química + CAL e da amostra designada como Base Química + OPC + CAL, em relação ao pico homólogo do tempo de hidratação de 21 dias.

No que concerne o tempo de cura de 21 dias, pode-se destacar a inexistência de um pico endotérmico no terceiro intervalo, observado no tempo de cura de 24 horas, o que em suma pode ser explicado pela conversão de uma das fases formadas.

4.2.2. TG/DSC

De modo a auxiliar a avaliação das fases formadas, após hidratação dos ligantes minerais, foi utilizada a técnica TG/DSC no tempo de hidratação de 24 horas e 21 dias, da Base Química + OPC e Base Química + OPC + CAL. A escolha destas amostras é devida ao pico 1 anormal, verificado na Base Química + OPC da Figura 22.

- **Base Química + OPC:**

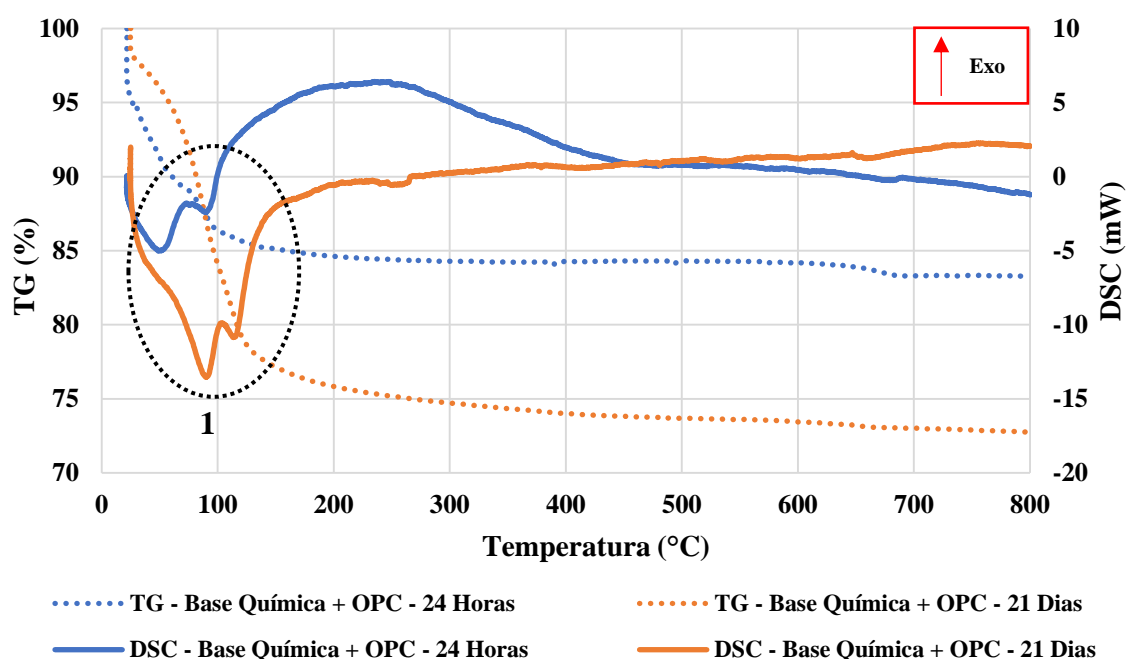


Figura 24 - Análise TG/DSC da Base Química + OPC em tempo de cura de 24 Horas e 21 Dias.

A análise desta figura permite verificar uma clara evolução no tempo, das fases formadas pela hidratação. Entre o intervalo de temperatura de 50 °C a 120 °C, destacam-se dois picos endotérmicos, acabando por se estender aos 21 dias de cura. O primeiro pico está associado à perda de água livre e, possivelmente, resultante das reações de desidratação ligado a perda de água do silicato cálcio hidratado, C-S-H e, o segundo pico está associado a presença de etringite.[28][29][30] Apesar de neste intervalo de temperaturas ocorrer a libertação de uma quantidade considerável de água, os resultados obtidos de aderência por tração perpendicular sugerem que haja formação de C-S-H.

No segundo intervalo, entre a temperatura de 600 °C a 700 °C, é possível admitir a presença de um pico endotérmico, localizado à temperatura de 691 °C, estará associado à decomposição do carbonato de cálcio, nomeadamente, a calcite. [28][29][30]

- **Base Química + OPC + CAL:**

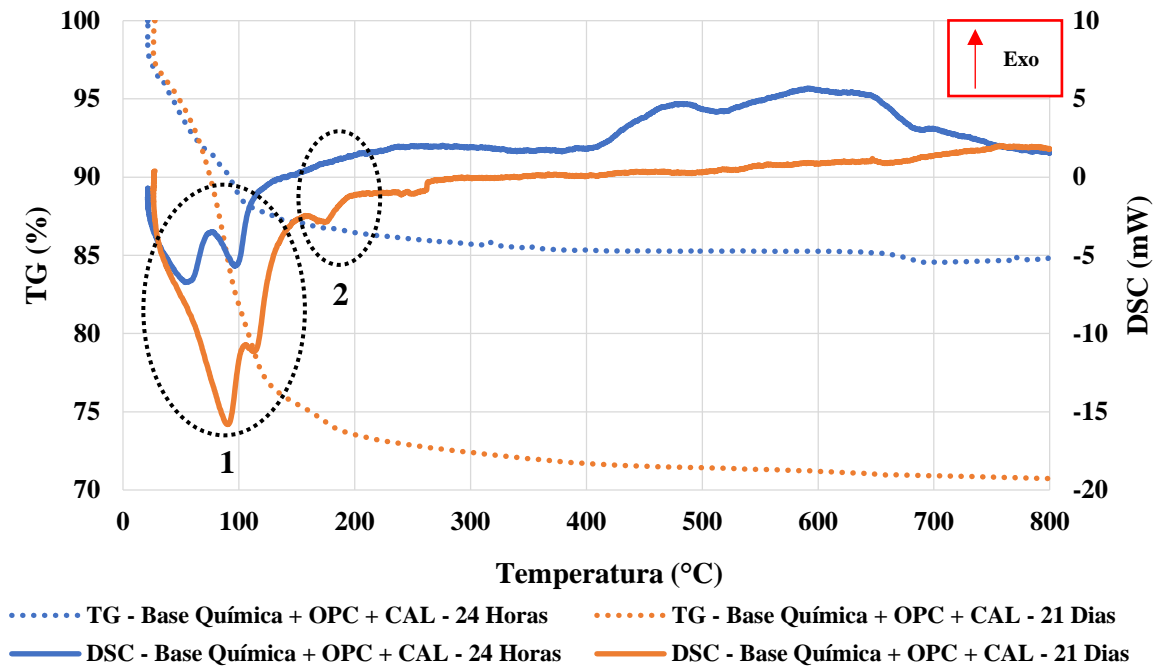


Figura 25 - Análise TG/DSC da Base Química + OPC + CAL em tempo de cura de 24 Horas e 21 Dias.

Na Figura 25 é visível uma evolução similar face à Base Química + OPC, sendo que no primeiro intervalo de temperatura de 50 – 120 °C, nas 24 horas e 21 dias de cura à temperatura ambiente, o primeiro pico endotérmico é referente a perda de água livre e o segundo pico endotérmico a etringite. No segundo intervalo é notório um pico endotérmico aos 21 dias de cura, que nos remete à desidratação ou decomposição do gesso. [28][29][30]

De acordo com a literatura no intervalo de temperaturas, entre 400 °C e 800 °C, seria expectável a desidratação da fase da *Hidrotalcite*, localizado à temperatura de 400 °C, à decomposição da fase de aluminossilicato de cálcio hidratado (C-A-S-H) e *Strätlingite* hidratada, localizado à temperatura de 590 °C, e à decomposição do carbonato de cálcio, nomeadamente, a calcite, localizado na gama de temperatura de 600 – 800 °C. Porém, tal como será discutido a seguir, as amostras de DRX confirmam que não houve formação destas fases. [28][29][30]

4.2.3. DRX

De modo a confirmar a atribuição das fases formadas obtidas pela hidratação das combinações dos vários ligantes minerais em estudo, recorreu-se à difração de raios X realizada no tempo de hidratação de 24 horas e 21 dias. Nas Figura 25 e 26 são apresentados os difractogramas obtidos para os dois tempos de cura referidos.

➤ **Tempo de cura de 24 horas:**

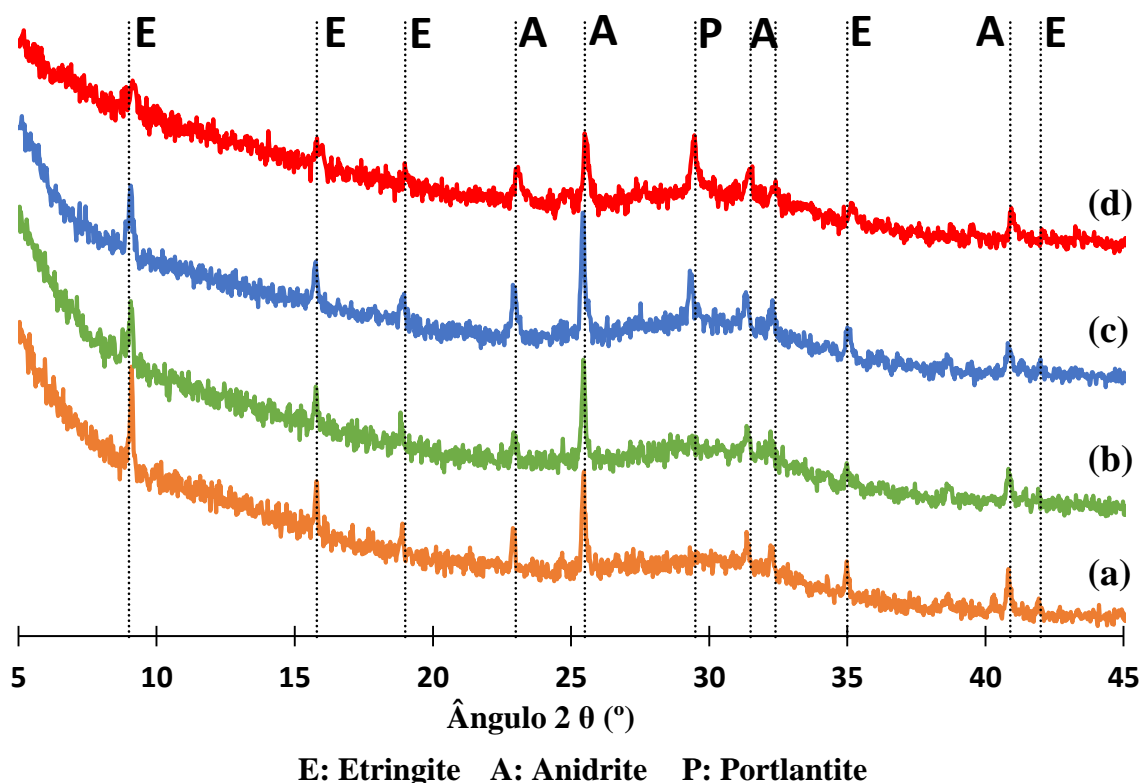


Figura 26 - Difractogramas de raios X das amostras em estudo com tempo de cura de 24 horas: (a) Base Química, (b) Base Química + CAL, (c) Base Química + OPC e (d) Base Química + OPC + CAL

Observando os resultados obtidos conclui-se que as amostras analisadas são essencialmente amorfas, embora se observem determinados picos cristalinos e foi possível identificá-los como se pode verificar na Figura 26.

A principal fase cristalina que se formou maioritariamente durante a hidratação foi a etringite, em todas as amostras. A presença de anidrite livre no sistema é notória em todas as amostras, o que indica que esta ainda não foi consumida na hidratação na formação de etringite. A portlantite é visível nas amostras Base Química + OPC e Base Química + OPC

+ CAL, o que evidencia a presença de silicato de cálcio hidratado, C-S-H, formada durante a hidratação.

Estes resultados estão de acordo com a literatura, sendo que a presença de etringite é predominante nas fases iniciais de hidratação. O C-S-H presente nas duas amostras referidas anteriormente, demonstra que OPC funciona como ativador, proporcionando as reações de hidratação.

➤ **Tempo de cura de 21 Dias:**

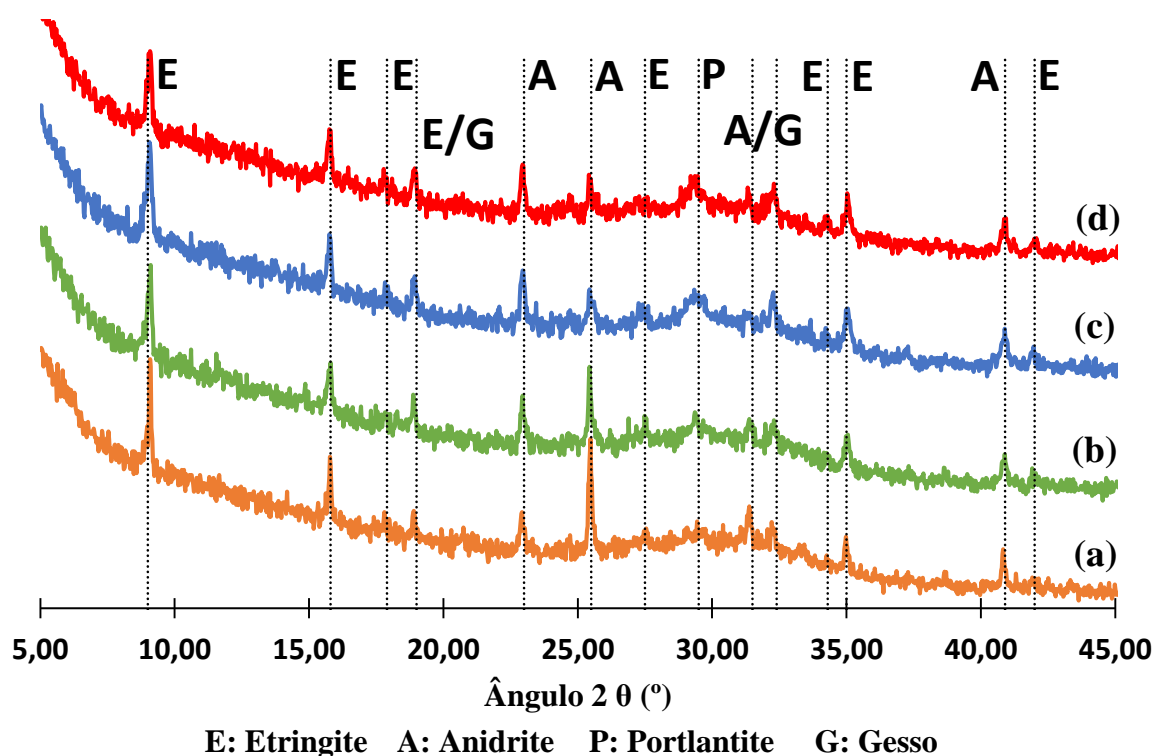


Figura 27 - Difractogramas de raios X das amostras em estudo com tempo de cura de 21 dias: (a) Base Química, (b) Base Química + CAL, (c) Base Química + OPC e (d) Base Química + OPC + CAL

A Figura 27 indica que há uma evolução no tempo, das fases formadas pela hidratação, pelo que a fase predominante é a etringite em todas as amostras. É visível uma sobreposição dos picos de gesso com a etringite e anidrite nos ângulos de 19°, 31,5°/32,4°, respetivamente. A Base Química + Cal evidencia a presença de portlantite que em relação ao tempo de cura de 24 horas, ainda não se tinha formado. Na Base Química + OPC e Base Química + OPC + Cal será de esperar uma maior formação de portlantite, indicador da presença de silicato de cálcio hidratado, que se tende a formar com a evolução do tempo. Na Tabela 22 são apresentados as proporções relativas de cada fase das amostras em estudo após 24 horas e 21 dias de cura à temperatura ambiente. Desde logo, confirma a mais formação

de portlantite (e, consequente, C-S-H) sempre que o cimento Portland é adicionado como ativador. A cal em exclusivo confere esta ativação mais tarde já que só é observado portlantite aos 21 dias.

Tabela 22 - Composição das fases cristalinas presentes nas amostras em estudo após 24 horas e 21 dias de cura à temperatura ambiente.

	Fases	24 horas (%wt)	21 Dias (%wt)
Base Química	Etringite	74,4	58,4
	Anidrite	25,6	27,7
	Gesso	-	13,9
Base Química + CAL	Etringite	73,3	78,7
	Anidrite	27,7	19,6
	Hidróxido de Cálcio	-	1,7
Base Química + OPC	Etringite	70,8	50,1
	Anidrite	28,1	4,8
	Hidróxido de Cálcio	1,0	1,4
	Gesso	-	43,7
Base Química + CAL + OPC	Etringite	74,4	43,4
	Anidrite	24	4,8
	Hidróxido de Cálcio	1,6	1,1
	Gesso	-	50,8

Após análise da Tabela 22 é ainda visível alterações das proporções das fases nos tempos de cura de 24 horas e 21 dias. Ocorreu uma diminuição da quantidade de etringite em todas as amostras à exceção da Base Química, onde houve um ligeiro aumento. Na presença dos ativadores, é visível uma quantidade significativa de hidróxido de cálcio aos 21 dias, que evidencia a presença de silicato cálcio hidratado. No entanto, era de esperar uma maior formação de C-S-H com evolução do tempo, na Base Química + OPC e Base Química + CAL + OPC e tal não se verifica.

Considerando a elevada concentração de etringite formada e a presença de gesso ainda não reagida, admite-se tratarem-se das causas principais para os resultados menores de aderência, após ação do calor, já que estas fases/compostos apresentam mais instabilidade neste domínio. Ao invés, requer-se a necessidade de maior ou mais rápida formação de silicato cálcio hidratado para estabilizar o sistema também neste domínio.

4.2.4. SEM/EDS

De modo a observar a morfologia das formulações dos ligantes minerais em estudo e obter a sua análise elementar foi efetuada a análise de microscopia de varrimento SEM/EDS realizada no tempo de hidratação de 27 dias. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 28. Os resultados de EDS encontram-se no anexo B.

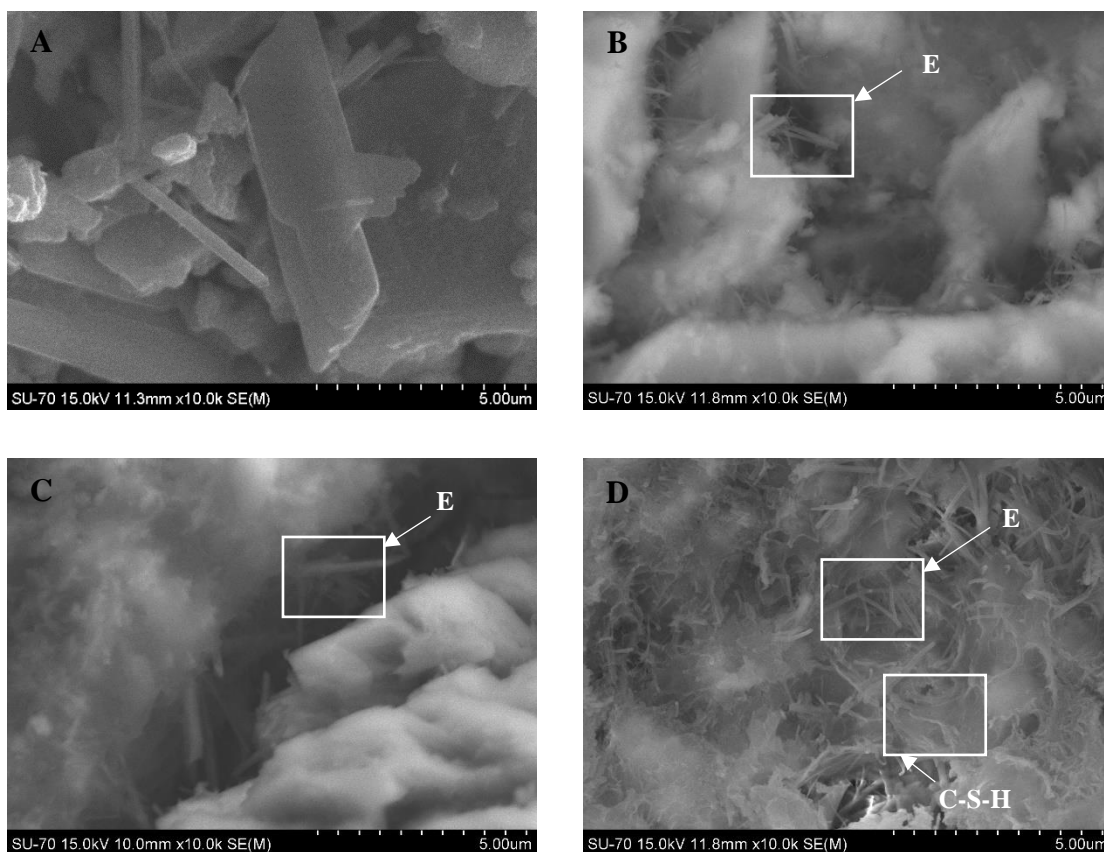


Figura 28 - Imagens SEM com resolução x10000 da Base Química (A), Base Química + CAL (B), Base Química + OPC (C) e Base Química + CAL + OPC (D) com 27 dias de cura.

Os resultados obtidos evidenciam diferenças significativas de morfologia nas diferentes formulações em estudo. A Base Química apresenta uma morfologia mais amorfa comparativamente as outras Bases, sendo visível algumas partículas não hidratadas. A Base + CAL, Base + OPC e Base + CAL + OPC apresenta uma morfologia mais cristalina, sendo visível os cristais de etringite, adicionalmente, silicato cálcio hidratado (C-S-H) é observável na Base + CAL + OPC.

5. Conclusões

5.1. Conclusões gerais

Com intuito de minimizar a emissão de gases com efeito estufa e do consumo energético associadas à produção de cimento Portland, a utilização de escórias de alto-forno como substituto total ou parcial apresentam vantagens a nível ambiental, com redução de emissões de CO₂ e uma manutenção das propriedades mecânicas, favorecendo a formação de produtos ligantes (C-S-H).

Foi adicionada uma escória com alto teor de alumina de dois lotes diferentes (EAL_1 e EAL_2) e analisada a reatividade resultante da relação entre a quantidade de gesso e EAL, a partir do tempo de presa em condições de temperatura de cura 7 ± 2 °C e humidade relativa de 55 ± 5 %. Para tal foi implementada uma metodologia do tempo de presa utilizando o método de agulha de Vicat, sendo que o rácio ótimo entre a quantidade de gesso e de EAL foi de 0,67, em ambos os lotes de EAL. O lote 1 apresenta partículas de menores dimensões e uma maior área superficial específica, o que indica que é potencialmente mais reativa do que o lote 2, sendo a razão na qual, a incorporação da EAL_2 apresentou tempos de presa superior relativamente a EAL_1, para os mesmos rácios aplicados.

Seguidamente, procedeu-se à caracterização do produto endurecido das argamassas, e a formulação B.3.1 apresentou os melhores resultados relativamente ao tempo de presa, à temperatura de cura 7 ± 2 °C e aderências satisfatórias. No entanto, apresentava baixos valores de aderência após o calor, que poderá advir da decomposição de etringite ou da retração da argamassa.

Foi efetuada a otimização da argamassa obtida na adição de um éter de amido do tipo I_a, que resultou na melhoria do tempo aberto, com um poder molhante de 90 % e 80 % e uma transferência para a peça cerâmica de 80 % e 75 % para tempos de 20 e 30 minutos, respetivamente. A partir desta versão elaborada, foram introduzidos adjuvantes no intuito de aumentar a reatividade dos processos de hidratação. Na incorporação da combinação dos dois adjuvantes, sulfato de sódio e cloreto de sódio, houve uma melhoria significativa do tempo de presa e das resistências mecânicas, favorecendo assim as reações de hidratação, nas fases iniciais e em idades mais avançadas. No entanto, destaca-se a mesma tendência descrita e explicada anteriormente quando submetidos no calor.

No final, chegou-se a uma formulação final, com fim de presa de 41 horas à temperatura de cura 7 ± 2 °C e humidade relativa 55 ± 5 %, e com valores de aderências de

1,63 N/mm² aos 7 dias, 1,98 N/mm² aos 14 dias, 1,36 N/mm² após cura em imersão e 1,18 N/mm² após os ciclos de gelo/degelo. Relativamente ao calor, foi obtido um baixo valor de aderência de 0,15 N/mm² e recomenda-se uma análise da retração da argamassa no sentido de esclarecer a sua potencial influência.

Foi analisada a estabilidade das fases formadas após hidratação dos ligantes minerais em estudo, em tempos de cura de 24 horas e 21 dias à temperatura ambiente, que permitiu compreender a sua influência na resistência mecânica nas argamassas. Os resultados das diferentes técnicas utilizadas confirmam a presença de etringite e silicato cálcio hidratado, além de compostos não reagidos de sulfato (gesso hemi-hidratado e anidrite). A conjugação de todos os resultados parece apontar para a prevalência da formação de etringite nas fases iniciais, conforme esperado, o que justifica os tempos de presa mais rápidos, mesmo a temperaturas frias. Porém, este movimento não potencia a formação suficiente de silicato cálcio hidratado na fase inicial pelo que o resultado combinado resulta numa resistência menor da argamassa quando exposta a condições de calor. Admite-se que este seja o maior desafio para estas formulações, isto é, por um lado, garantir resistências iniciais aceitáveis, pela aceleração resultante de formação de etringite e, por outro lado, sem comprometer a necessidade de ativar o sistema (escórias) para a correspondente formação de cristais de silicato cálcio hidratado, capazes de conferir resistência em médio e longo prazo.

Adicionalmente, a potenciação de formação de etringite, resultado da adição de compostos ricos em sulfatos não deverá resultar num consumo incompleto dos mesmos, de modo a prejudicar igualmente a estabilidade final do sistema.

5.2. Trabalhos futuros

Considerando que o *resoftening* não foi resolvido, sugere-se focar no futuro esta questão. Neste domínio, admite-se que a solução implica a ativação mais rápida da escória para formação de C-S-H mais estável.

Por outras razões, este princípio/foco deve ser reforçado por se considerar que também trará maiores resistência a médio prazo, conseguindo melhorar as resistências após ação do calor.

Para estes objetivos, sugere-se estudar melhor o impacto de adição de cloreto de sódio e da quantidade de fontes de sulfato, de forma a obter um equilíbrio melhor entre a formação inicial de etringite e a formação mais tardia de silicato de cálcio hidratado.

6. Bibliografia

- [1] “Home - Weber.” [Online]. Available: <https://goo.gl/RJdH4Z>.
- [2] C. Costa, “Ligantes Hidráulicos,” in *Ciência e engenharia de materiais de construção*, 1.^a Edição., M. C. Gonçalves and F. Margarido, Eds. Lisboa, 2012, pp. 3–62.
- [3] K. L. Scrivener, V. M. John, and E. M. Gartner, “Eco-efficient cements: Potencial, economically viable solutions for a low-CO₂, cement-based materials industry,” 2016.
- [4] “EMO | Mortar.” [Online]. Available: <http://www.euromortar.com/product-range/mortar/>.
- [5] A. Ferreira, “Estudo da aderência de argamassas-cola em laminas cerâmicas,” Universidade de Aveiro, 2014.
- [6] S. G. Weber, “Guia Weber.” 2018.
- [7] R. Paul, “Caracterização de Argamassas Industriais,” Universidade de Aveiro, 2006.
- [8] J. Ramalheite, “Desenvolvimento de argamassas com base em novas combinações de ligantes minerais,” Universidade de Aveiro, 2017.
- [9] A. Bernardes, “Identificação e caracterização de fases formadas pela combinação de ligantes minerais,” Universidade de Aveiro, 2017.
- [10] European Standard EN 12004-1, “Adhesives for ceramic tiles - Part 1: Requirements, assessment and verification of constancy of performance, classification and marking,” 2017.
- [11] H. Paiva, “Cacterização reológica de argamassas,” Universidade de Aveiro, 2005.
- [12] I. Flores-Colen and J. Brito, “Rebocos,” in *Ciência e engenharia de materiais de construção*, 1.^a Edição., M. C. Gonçalves and F. Margarido, Eds. Lisboa, 2012, pp. 65–114.
- [13] A. Gomes, A. Pinto, and J. Pinho, “Gesso e Cal de Construção,” in *Materiais de Construção I*, Lisboa, 2013, pp. 5–31.
- [14] A. Coelho, F. Torgal, and S. Jalali, “A Cal na Construção,” 2009, pp. 24–34.
- [15] H. Taylor, *Cement Chemistry*, 2.^a Edição. 1997.
- [16] P. Hewlett, *Lea’s Chemistry of cement and concrete*, 4.^a edição. 2003.
- [17] W. Kurdowski, *Cement and Concrete Chemistry*. 2014.

- [18] I. Odler, *Special Inorganic Cements*. 2000.
- [19] N. Belie, M. Soutsos, and E. Gruyaert, *Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Materials*. 2017.
- [20] J. Junior, “Adição de escória de alto forno em argamassa colante tipo AC-I,” Universidade Federal do Paraná , Brazil, 2009.
- [21] V. M. John, “Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio.”
- [22] E. S. E. 196-3, “Determinação do tempo de presa e da expansibilidade do cimento.” .
- [23] S. V. C. Junior, *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. 2004.
- [24] “S. G. Weber, Resultados internos.” 2017.
- [25] A. Gomes, “Ativação de escória metalúrgica pela adição de fontes secundária de alumina,” 2018.
- [26] W. Sha and G. B. Pereira, “Differential scanning calorimetry study of hydrated ground granulated blast-furnace slag,” vol. 31, pp. 327–329, 2001.
- [27] W. Sha, E. A. O. Neill, and Z. Guo, “Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement,” vol. 29, no. June, pp. 1487–1489, 1999.
- [28] D. Angulo-Ramírez, R. Gutiérrez, and F. Puertas, “Alkali-activated Portland blast-furnace slag cement: Mechanical properties and hydration,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 140, no. February, pp. 119–128, 2017.
- [29] A. Gruskovnjak *et al.*, “Hydration mechanisms of super sulphated slag cement,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, pp. 983–992, 2008.
- [30] A. Gruskovnjak, B. Lothenbach, F. Winnefeld, L. Holzer, and R. Figi, “Hydration of alkali-activated slag: comparison with ordinary Portland cement,” *Adv. Cem. Res.*, vol. 18, pp. 119–128, 2006.

Anexos

Anexo A - Caracterização da Argamassa-Cola

ANEXO A – CARACTERIZAÇÃO DA ARGAMASSA-COLA

• Base Padrão

Tabela A.1 – Caracterização do produto em pasta da Base Padrão.

% H ₂ O	20,5	
Tempo de Presa (h:min)	7 ± 2 °C	23 ± 2 °C
Início	> 48 h	18:25
Fim		19:25
Tempo aberto	Poder Molhante (%)	Transferência (%)
20 min	90	85
30 min	80	60
Deslizamento (mm)	0	

Tabela A.2 – Caracterização do produto endurecido da Base Padrão.

Resistência à tração Perpendicular (N/mm²)					
Tempo de cura	Ensaio		Média	Desvio	Erro
7 Dias	1	1,40	1,44	0,08	0,03
	2	1,38			
	3	1,58			
	4	1,38			
	5	1,44			
Rutura	95% CFA e 5% AFT				
14 Dias	1	1,56	1,64	0,05	0,02
	2	1,66			
	3	1,70			
	4	1,68			
	5	1,62			
Rutura	90% CFA e 10% AFT				
7 dias + 21 dias H ₂ O	1	1,32	1,56	0,25	0,11
	2	1,80			
	3	1,68			
	4	1,80			
	5	1,20			
Rutura	70% CFA e 30% AFT				
14 dias + 14 dias Calor	1	1,46	1,88	0,61	0,27
	2	2,36			
	3	2,30			
	4	2,40			
	5	0,88			
Rutura	30% CFA e 70% AFT				

ANEXO A – CARACTERIZAÇÃO DA ARGAMASSA-COLA

- Base B.2**

Tabela A.3 - Caracterização do produto em pasta da Base B.2.

% H ₂ O	22,0	
Tempo de Presa (h:min)	7 ± 2 °C	23 ± 2 °C
Início	> 48 h	04:45
Fim		07:30
Tempo aberto	Poder Molhante (%)	Transferência (%)
10 min	90	60
20 min	60	30
30 min	0	0
Deslizamento (mm)	0	

Tabela A.4 – Caracterização do produto endurecido da Base B.2.

Resistência à tração Perpendicular (N/mm ²)					
Tempo de cura	Ensaio		Média	Desvio	Erro
7 Dias	1	1,78	1,88	0,08	0,03
	2	1,82			
	3	1,98			
	4	1,96			
	5	1,86			
Rutura	45% CFA e 55% AFT				
14 Dias	1	2,02	1,86	0,10	0,04
	2	1,80			
	3	1,88			
	4	1,88			
	5	1,72			
Rutura	45% CFA e 55% AFT				
7 dias + 21 dias H ₂ O	1	1,24	1,14	0,14	0,06
	2	0,94			
	3	1,32			
	4	1,04			
	5	1,18			
Rutura	30% CFA e 70% AFT				
14 dias + 14 dias Calor	1	2,04	2,10	0,10	0,04
	2	2,20			
	3	2,04			
	4	2,24			
	5	2,00			
Rutura	45% CFA e 55% AFT				

ANEXO A – CARACTERIZAÇÃO DA ARGAMASSA-COLA

• Base B.3

Tabela A.5 – Caracterização do produto em pasta da Base B.3.

% H ₂ O	22,5	
Tempo de Presa (h:min)	7 ± 2 °C	23 ± 2 °C
Início	≈ 37 h	02:30
Fim		04:30
Tempo aberto	Poder Molhante (%)	Transferência (%)
10 min	95	90
20 min	90	75
30 min	85	15
Deslizamento (mm)	5	

Tabela A.6 – Caracterização do produto endurecido da Base B.3.

Resistência à tração Perpendicular (N/mm²)					
Tempo de cura	Ensaio		Média	Desvio	Erro
7 Dias	1	1,74	1,68	0,05	0,02
	2	1,72			
	3	1,70			
	4	1,62			
	5	1,62			
Rutura	15% CFA e 85% AFT				
14 Dias	1	1,94	2,00	0,17	0,08
	2	1,76			
	3	1,90			
	4	2,12			
	5	2,26			
Rutura	15% CFA e 85% AFT				
7 dias + 21 dias H ₂ O	1	1,40	1,53	0,23	0,11
	2	1,40			
	3	1,92			
	4	1,40			
	5	-			
Rutura	60% CFA e 40% AFT				
14 dias + 14 dias Calor	1	0,30	0,24	0,04	0,02
	2	0,26			
	3	0,22			
	4	0,20			
	5	0,22			
Rutura	100% AFT				

ANEXO A – CARACTERIZAÇÃO DA ARGAMASSA-COLA

• Base C.2

Tabela A.7 – Caracterização do produto em pasta da Base C.2.

% H ₂ O	23,0	
Tempo de Presa (h:min)	7 ± 2 °C	23 ± 2 °C
Início	≈ 48 h	02:15
Fim		06:00
Tempo aberto	Poder Molhante (%)	Transferência (%)
10 min	90	50
20 min	60	40
30 min	0	0
Deslizamento (mm)	0	

Tabela A.8 – Caracterização do produto endurecido da Base C.2.

Resistência à tração Perpendicular (N/mm²)					
Tempo de cura	Ensaio		Média	Desvio	Erro
7 Dias	1	1,72	1,63	0,07	0,03
	2	1,58			
	3	1,68			
	4	1,64			
	5	1,52			
Rutura	5% CFA e 95% AFT				
14 Dias	1	1,92	1,94	0,06	0,03
	2	1,94			
	3	1,94			
	4	2,06			
	5	1,86			
Rutura	95% CFA e 5% AFT				
7 dias + 21 dias H ₂ O	1	1,08	1,06	0,21	0,09
	2	0,96			
	3	0,90			
	4	0,90			
	5	1,46			
Rutura	30% CFA e 70% AFT				
14 dias + 14 dias Calor	1	1,56	1,55	0,07	0,03
	2	1,66			
	3	1,52			
	4	1,44			
	5	1,56			
Rutura	35% CFA e 65% AFT				

ANEXO A – CARACTERIZAÇÃO DA ARGAMASSA-COLA

• Base B.2.1

Tabela A.9 – Caracterização do produto em pasta da Base B.2.1.

% H ₂ O	22,5	
Tempo de Presa (h:min)	7 ± 2 °C	23 ± 2 °C
Início	> 48 horas	10:30
Fim		10.45
Tempo aberto	Poder Molhante (%)	Transferência (%)
10 min	95	85
20 min	95	55
30 min	85	5
Deslizamento (mm)	2	

Tabela A.10 – Caracterização do produto endurecido da Base B.2.1.

Resistência à tração Perpendicular (N/mm²)					
Tempo de cura	Ensaio		Média	Desvio	Erro
7 Dias	1	1,26	1,22	0,06	0,03
	2	1,32			
	3	1,18			
	4	1,18			
	5	1,18			
Rutura	5% CFA e 95% AFT				
14 Dias	1	1,82	1,63	0,15	0,07
	2	1,68			
	3	1,58			
	4	1,38			
	5	1,70			
Rutura	15% CFA e 85% AFT				
28 Dias	1	1,80	1,88	0,13	0,06
	2	2,06			
	3	1,98			
	4	1,86			
	5	1,70			
Rutura	10% CFA e 90% AFT				
7 dias + 21 dias H ₂ O	1	1,16	1,12	0,31	0,14
	2	0,94			
	3	0,84			
	4	0,98			
	5	1,70			
Rutura	5% CFA e 95% AFT				

ANEXO A – CARACTERIZAÇÃO DA ARGAMASSA-COLA

14 dias + 14 dias Calor		1	0,20	0,20	0,04	0,02
		2	0,20			
		3	0,26			
		4	0,18			
		5	0,14			
Rutura		100% AFT				
Gelo/Degelo		1				
		2				
		3	-	-	-	-
		4				
		5				
Rutura		-				
28 Dias	T.A 20 min	1	0,52	0,63	0,14	0,07
		2	0,86			
		3	0,52			
		4	0,60			
Rutura		100% AFT				
28 Dias	T.A 30 min	1	0	0,00	0,00	0,00
		2	0			
		3	0			
		4	0			
Rutura		100% AFT				

ANEXO A – CARACTERIZAÇÃO DA ARGAMASSA-COLA

• Base B.3.1

Tabela A.11 – Caracterização do produto em pasta da Base B.3.1.

% H ₂ O	22,5	
Tempo de Presa (h:min)	7 ± 2 °C	23 ± 2 °C
Início	> 48 horas	03:05
Fim		06:05
Tempo aberto	Poder Molhante (%)	Transferência (%)
10 min	100	45
20 min	90	45
30 min	60	10
Deslizamento (mm)	0,5	

Tabela A.12 – Caracterização do produto endurecido da Base B.3.1.

Resistência à tração Perpendicular (N/mm²)					
Tempo de cura	Ensaio		Média	Desvio	Erro
7 Dias	1	1,77	1,70	0,06	0,03
	2	1,68			
	3	1,68			
	4	1,78			
	5	1,61			
Rutura	20% CFA e 80% AFT				
14 Dias	1	1,99	1,72	0,39	0,17
	2	1,80			
	3	1,89			
	4	1,95			
	5	0,95			
Rutura	70% CFA e 30% AFT				
28 Dias	1	1,50	1,22	0,36	0,16
	2	0,98			
	3	0,82			
	4	1,04			
	5	1,78			
Rutura	35% CFA e 65% AFT				
7 dias + 21 dias H ₂ O	1	1,14	1,15	0,07	0,03
	2	1,25			
	3	1,21			
	4	1,07			
	5	1,09			
Rutura	50% CFA e 50% AFT				

ANEXO A – CARACTERIZAÇÃO DA ARGAMASSA-COLA

14 dias + 14 dias Calor		1	0,36	0,43	0,04	0,02
		2	0,47			
		3	0,44			
		4	0,47			
		5	0,39			
Rutura		5% CFA e 95% AFT				
Gelo/Degelo		1	1,48	1,21	0,19	0,10
		2	1,30			
		3	1,02			
		4	1,04			
		5	-			
Rutura		35% CFA e 65% AFT				
28 Dias	T.A 20 min	1	0,62	0,29	0,21	0,10
		2	0,10			
		3	0,30			
		4	0,12			
Rutura		5% CFA e 95% AFT				
28 Dias	T.A 30 min	1	0	0,00	0,00	0,00
		2	0			
		3	0			
		4	0			
Rutura		100% AFT				

ANEXO A – CARACTERIZAÇÃO DA ARGAMASSA-COLA

• Base C.2.1

Tabela A.13 – Caracterização do produto em pasta da Base C.2.1.

% H ₂ O	23,0	
Tempo de Presa (h:min)	7 ± 2 °C	23 ± 2 °C
Início	> 48 horas	02:15
Fim		06:00
Tempo aberto	Poder Molhante (%)	Transferência (%)
10 min	90	40
20 min	60	0
30 min	0	0
Deslizamento (mm)	0	

Tabela A.14 – Caracterização do produto endurecido da Base C.2.1.

Resistência à tração Perpendicular (N/mm²)					
Tempo de cura	Ensaio		Média	Desvio	Erro
7 Dias	1	1,78	1,58	0,13	0,06
	2	1,56			
	3	1,56			
	4	1,64			
	5	1,38			
Rutura	10% CFA e 90% AFT				
14 Dias	1	1,68	1,72	0,12	0,05
	2	1,70			
	3	1,90			
	4	1,80			
	5	1,54			
Rutura	15% CFA e 85% AFT				
7 dias + 21 dias H ₂ O	1	0,84	0,80	0,11	0,05
	2	0,62			
	3	0,90			
	4	0,84			
	5	-			
Rutura	5% CFA e 95% AFT				
14 dias + 14 dias Calor	1	0,12	0,23	0,08	0,04
	2	0,26			
	3	0,24			
	4	0,36			
	5	0,16			
Rutura	100% AFT				

ANEXO A – CARACTERIZAÇÃO DA ARGAMASSA-COLA

Gelo/Degelo	1	1,26	1,13	0,24	0,11
	2	1,58			
	3	1,50			
	4	1,30			
	5	0,90			
Rutura	30% CFA e 70% AFT				

ANEXO A – CARACTERIZAÇÃO DA ARGAMASSA-COLA

• Base C.3.1

Tabela A.15 – Caracterização do produto em pasta da Base C.3.1.

% H ₂ O	23,5	
Tempo de Presa (h:min)	7 ± 2 °C	23 ± 2 °C
Início	≈ 44 h	01:15
Fim		05:15
Tempo aberto	Poder Molhante (%)	Transferência (%)
10 min	95	60
20 min	50	0
30 min	0	0
Deslizamento (mm)	0	

Tabela A.16 – Caracterização do produto endurecido da Base C.3.1.

Resistência à tração Perpendicular (N/mm²)					
Tempo de cura	Ensaio		Média	Desvio	Erro
7 Dias	1	1,56	1,51	0,08	0,04
	2	1,44			
	3	1,64			
	4	1,50			
	5	1,42			
Rutura	10% CFA e 90% AFT				
14 Dias	1	1,18	1,40	0,15	0,07
	2	1,42			
	3	1,38			
	4	1,64			
	5	1,40			
Rutura	5% CFA e 95% AFT				
7 dias + 21 dias H ₂ O	1	0,62	1,01	0,39	0,28
	2	1,40			
	3	-			
	4	-			
	5	-			
Rutura	10% CFA e 90% AFT				
14 dias + 14 dias Calor	1	0,32	0,22	0,06	0,02
	2	0,16			
	3	0,20			
	4	0,22			
	5	0,18			
Rutura	100% AFT				

ANEXO A – CARACTERIZAÇÃO DA ARGAMASSA-COLA

Gelo/Degelo	1	1,50	1,61	0,21	0,09
	2	1,26			
	3	1,80			
	4	1,68			
	5	1,82			
Rutura	20% CFA e 80% AFT				

ANEXO A – CARACTERIZAÇÃO DA ARGAMASSA-COLA

- Base B.3.1 + Tipo Ia**

Tabela A.17 – Caracterização do produto em pasta da Base B.3.1 + Tipo Ia.

% H ₂ O	23,5	
Tempo de Presa (h:min)	7 ± 2 °C	23 ± 2 °C
Início	> 48 horas	03:10
Fim		05:40
Tempo aberto	Poder Molhante (%)	Transferência (%)
10 min	100	100
20 min	90	80
30 min	80	75
Deslizamento (mm)	0,2	

Tabela A.18 – Caracterização do produto endurecido da Base B.3.1 + Tipo Ia.

Resistência à tração Perpendicular (N/mm²)					
Tempo de cura	Ensaaios		Média	Desvio	Erro
7 Dias	1	1,54	1,55	0,06	0,03
	2	1,56			
	3	1,62			
	4	1,44			
	5	1,58			
Rutura	5% CFA e 95% AFT				
14 Dias	1	1,78	1,79	0,06	0,03
	2	1,78			
	3	1,90			
	4	1,70			
	5	1,78			
Rutura	5% CFA e 95% AFT				
28 Dias	1	1,72	1,83	0,15	0,07
	2	1,92			
	3	2,02			
	4	1,60			
	5	1,88			
Rutura	5% CFA e 95% AFT				
7 dias + 21 dias H ₂ O	1	1,42	1,32	0,09	0,04
	2	1,22			
	3	1,22			
	4	1,30			
	5	1,42			
Rutura	60% CFA e 40% AFT				

ANEXO A – CARACTERIZAÇÃO DA ARGAMASSA-COLA

14 dias + 14 dias Calor		1	0,26	0,21	0,03	0,01
		2	0,20			
		3	0,18			
		4	0,18			
		5	0,22			
Rutura		100% AFT				
Gelo/Degelo		1	1,46	1,33	0,18	0,09
		2	1,54			
		3	1,22			
		4	1,08			
		5	-			
Rutura		30% CFA e 70% AFT				
28 Dias	T.A 20 min	1	0,76	0,68	0,09	0,05
		2	0,74			
		3	0,68			
		4	0,52			
Rutura		100% AFT				
28 Dias	T.A 30 min	1	0,10	0,11	0,09	0,04
		2	0,00			
		3	0,24			
		4	0,10			
Rutura		100% AFT				

ANEXO A – CARACTERIZAÇÃO DA ARGAMASSA-COLA

• Base B.3.1 + Tipo Ia + S.S

Tabela A.19 – Caracterização do produto em pasta da Base B.3.1 + Tipo Ia + S.S.

% H ₂ O	23,5	
Tempo de Presa (h:min)	7 ± 2 °C	23 ± 2 °C
Início	≈ 37 horas	3:10
Fim		5:55
Tempo aberto	Poder Molhante (%)	Transferência (%)
10 min	100	85
20 min	95	45
30 min	65	10
Deslizamento (mm)	0	

Tabela A.20 – Caracterização do produto endurecido da Base B.3.1 + Tipo Ia + S.S.

Resistência à tração Perpendicular (N/mm²)					
Tempo de cura	Ensaio		Média	Desvio	Erro
7 Dias	1	1,58	1,54	0,13	0,06
	2	1,38			
	3	1,58			
	4	1,44			
	5	1,74			
Rutura	5% CFA e 95% AFT				
14 Dias	1	1,98	1,89	0,06	0,03
	2	1,86			
	3	1,92			
	4	1,80			
	5	1,88			
Rutura	5% CFA e 95% AFT				
28 Dias	1	2,40	2,17	0,15	0,07
	2	2,00			
	3	2,00			
	4	2,20			
	5	2,24			
Rutura	15% CFA e 85% AFT				
7 dias + 21 dias H ₂ O	1	0,74	0,80	0,14	0,06
	2	1,08			
	3	0,74			
	4	0,70			
	5	0,72			
Rutura	15% CFA e 85% AFT				

ANEXO A – CARACTERIZAÇÃO DA ARGAMASSA-COLA

14 dias + 14 dias Calor		1	0,24	0,20	0,02	0,01
		2	0,20			
		3	0,18			
		4	0,18			
		5	0,18			
Rutura		100% AFT				
Gelo/Degelo		1	1,50	1,46	0,24	0,11
		2	1,32			
		3	1,70			
		4	1,72			
		5	1,08			
Rutura		90% CFA e 10% AFT				
28 Dias	T.A 20 min	1	0,90	0,67	0,18	0,09
		2	0,64			
		3	0,74			
		4	0,4			
Rutura		100% AFT				
28 Dias	T.A 30 min	1	0,00	0,00	0,00	0,00
		2	0,00			
		3	0,00			
		4	0,00			
Rutura		100% AFT				

ANEXO A – CARACTERIZAÇÃO DA ARGAMASSA-COLA

- Base B.3.1 + Tipo Ia + S.S + C.S**

Tabela A.21 – Caracterização do produto em pasta da Base B.3.1 + Tipo Ia + S.S + C.S.

% H ₂ O	23,5	
Tempo de Presa (h:min)	7 ± 2 °C	23 ± 2 °C
Início	≈ 41 horas	04:00
Fim		07:30
Tempo aberto	Poder Molhante (%)	Transferência (%)
10 min	100	90
20 min	95	50
30 min	85	30
Deslizamento (mm)	0	

Tabela A.22 – Caracterização do produto endurecido da Base B.3.1 + Tipo Ia + S.S + C.S.

Resistência à tração Perpendicular (N/mm ²)					
Tempo de cura	Ensaio		Média	Desvio	Erro
7 Dias	1	1,80	1,63	0,16	0,07
	2	1,40			
	3	1,48			
	4	1,74			
	5	1,72			
Rutura	10% CFA e 90% AFT				
14 Dias	1	1,80	1,98	0,11	0,05
	2	1,94			
	3	1,96			
	4	2,10			
	5	2,08			
Rutura	20% CFA e 80% AFT				
28 Dias	1	2,28	2,31	0,12	0,06
	2	2,40			
	3	2,40			
	4	2,40			
	5	2,08			
Rutura	50% CFA e 50% AFT				
7 dias + 21 dias H ₂ O	1	1,04	1,36	0,24	0,11
	2	1,54			
	3	1,28			
	4	1,22			
	5	1,70			
Rutura	25% CFA e 75% AFT				

ANEXO A – CARACTERIZAÇÃO DA ARGAMASSA-COLA

14 dias + 14 dias Calor		1	0,18	0,15	0,04	0,02
		2	0,10			
		3	0,10			
		4	0,18			
		5	0,18			
Rutura		100% AFT				
Gelo/Degelo		1	0,82	1,18	0,34	0,15
		2	1,72			
		3	1,40			
		4	0,86			
		5	1,08			
Rutura		50% CFA e 50% AFT				
28 Dias	T.A 20 min	1	0,72	0,76	0,35	0,18
		2	0,24			
		3	1,22			
		4	0,86			
Rutura		100% AFT				
28 Dias	T.A 30 min	1	0,18	0,07	0,08	0,04
		2	0,10			
		3	0,00			
		4	0,00			
Rutura		100% AFT				

ANEXO A – CARACTERIZAÇÃO DA ARGAMASSA-COLA

- **Resoftening**

Tabela A. 23 – Caracterização do produto endurecido da Base B.3.1.

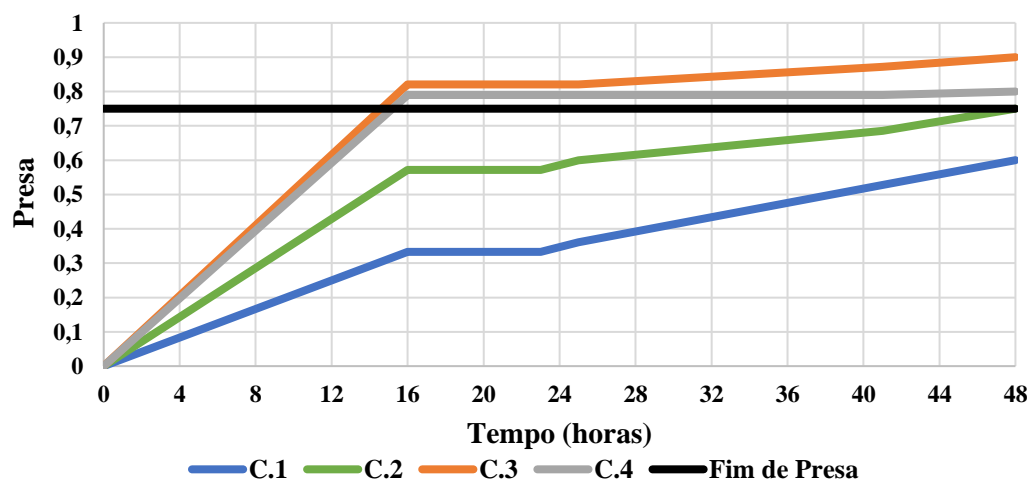
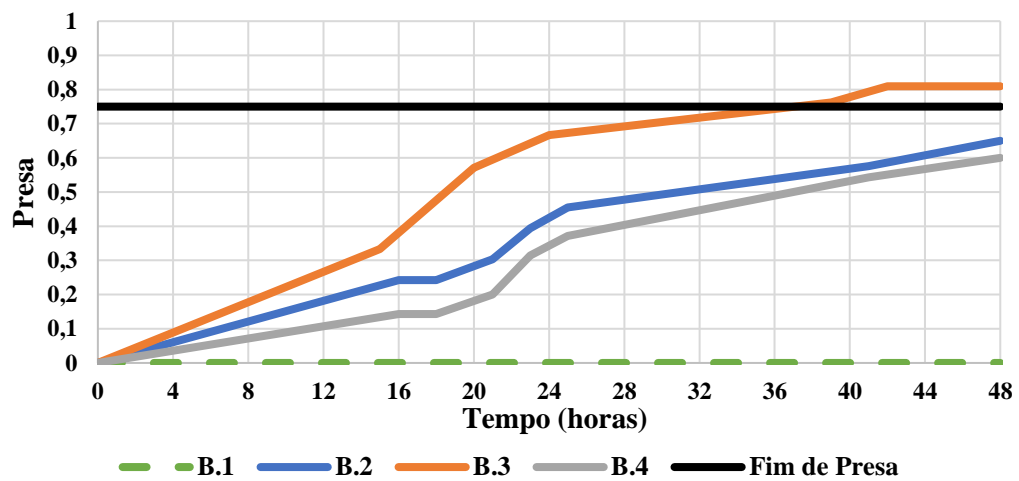
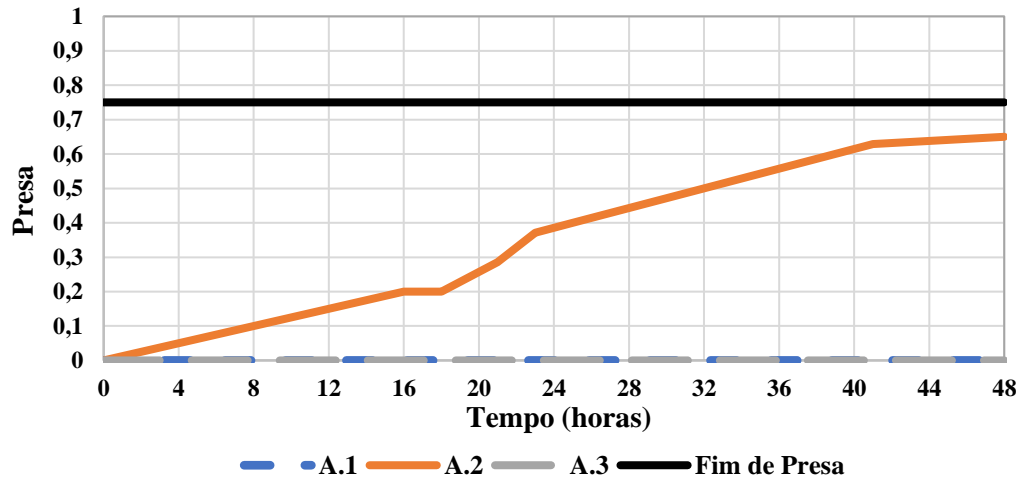
B.3.1					
Resistência à tração Perpendicular (N/mm ²)					
Tempo de cura	Ensaio		Média	Desvio	Erro
24 Horas	1	1,08	1,09	0,01	0,01
	2	1,10			
Rutura	10% CFA e 90% AFT				
7 Dias	1	1,60	1,84	0,24	0,17
	2	2,08			
Rutura	5% CFA e 95% AFT				
14 Dias	1	1,66	1,70	0,04	0,03
	2	1,74			
Rutura	25% CFA e 75% AFT				
28 Dias	1	2,12	2,15	0,03	0,02
	2	2,18			
Rutura	30% CFA e 70% AFT				
24 Horas + Água	1	1,50	1,37	0,13	0,09
	2	1,24			
Rutura	15% CFA e 85% AFT				
7 Dias + Água	1	0,84	0,74	0,10	0,07
	2	0,64			
Rutura	100% AFT				
14 Dias + Água	1	0,72	0,68	0,04	0,03
	2	0,64			
Rutura	5% CFA e 95% AFT				
28 Dias + Água	1	0,90	0,86	0,04	0,03
	2	0,82			
Rutura	100% AFT				

ANEXO A – CARACTERIZAÇÃO DA ARGAMASSA-COLA

Tabela A. 24 - Caracterização do produto endurecido da Base C.3.1.

C.3.1					
Resistência à tração Perpendicular (N/mm ²)					
Tempo de cura	Ensaio		Média	Desvio	Erro
24 Horas	1	0,54	0,56	0,02	0,01
	2	0,58			
Rutura	100% AFT				
7 Dias	1	1,66	1,67	0,01	0,01
	2	1,68			
Rutura	15% CFA e 85% AFT				
14 Dias	1	1,82	1,90	0,08	0,06
	2	1,98			
Rutura	5% CFA e 95% AFT				
28 Dias	1	1,44	1,52	0,08	0,06
	2	1,60			
Rutura	5% CFA e 95% AFT				
24 Horas + Água	1	1,30	1,30	0,00	0,00
	2	1,30			
Rutura	5% CFA e 95% AFT				
7 Dias + Água	1	1,00	0,99	0,01	0,01
	2	0,98			
Rutura	5% CFA e 95% AFT				
14 Dias + Água	1	0,90	0,86	0,04	0,03
	2	0,84			
Rutura	5% CFA e 95% AFT				
28 Dias + Água	1	0,64	0,51	0,13	0,09
	2	0,38			
Rutura	100% AFT				

- Tempo de Presa à temperatura de cura de 7 ± 2 °C (Método de agulha de Vicat)



Anexo B - Resultados da caracterização química

- Base Química

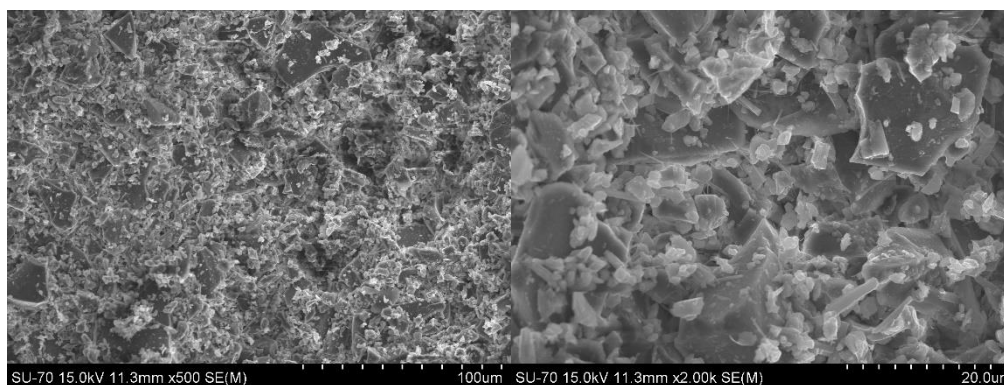


Figura B. 1 - Imagem de SEM da Base Química, com resolução de x500 e x2000, para 27 dias de cura à temperatura ambiente.

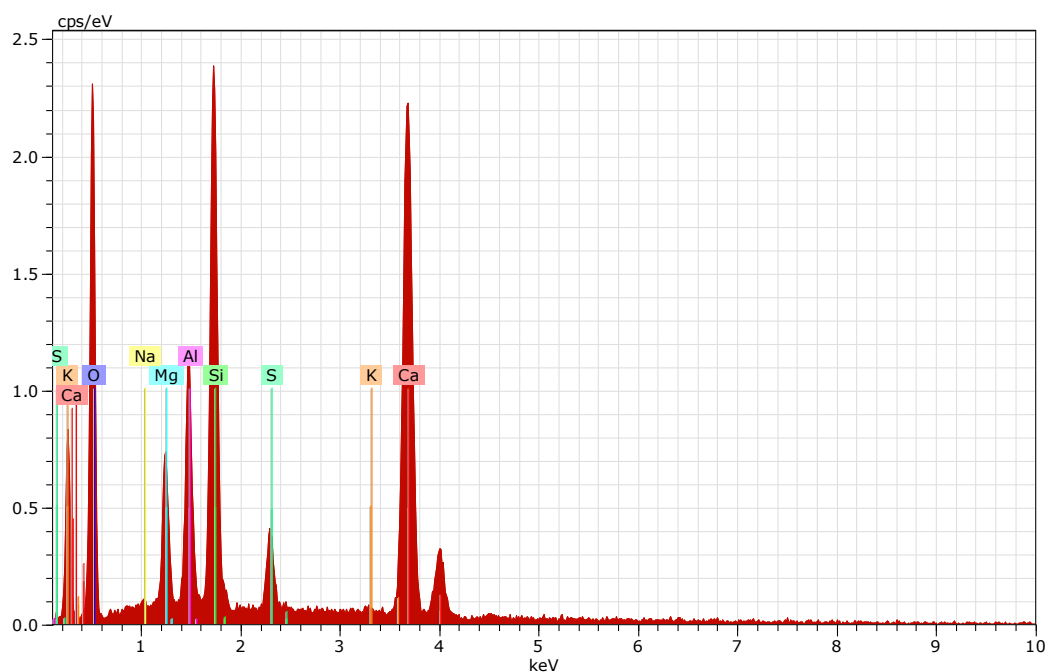


Figura B. 2 - Espectro EDS da Base Química com 27 dias de cura à temperatura ambiente.

Spectrum: Base Química

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	26.38	28.71	15.98	2.53
Silicon	K-series	13.37	14.55	11.56	1.82
Oxygen	K-series	41.33	44.98	62.71	18.25
Magnesium	K-series	3.22	3.50	3.21	0.65
Aluminium	K-series	5.26	5.72	4.73	0.88
Sodium	K-series	0.17	0.18	0.18	0.14
Potassium	K-series	0.10	0.11	0.06	0.11
Sulfur	K-series	2.07	2.25	1.57	0.36
Total:		91.89	100.00	100.00	

- Base Química + CAL

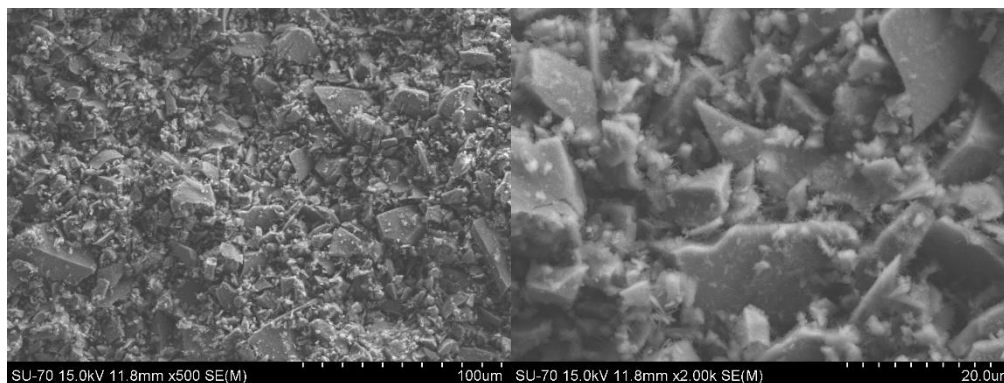


Figura B. 3 - Imagem de SEM da Base Química + CAL, com resolução de x500 e x2000, para 27 dias de cura à temperatura ambiente.

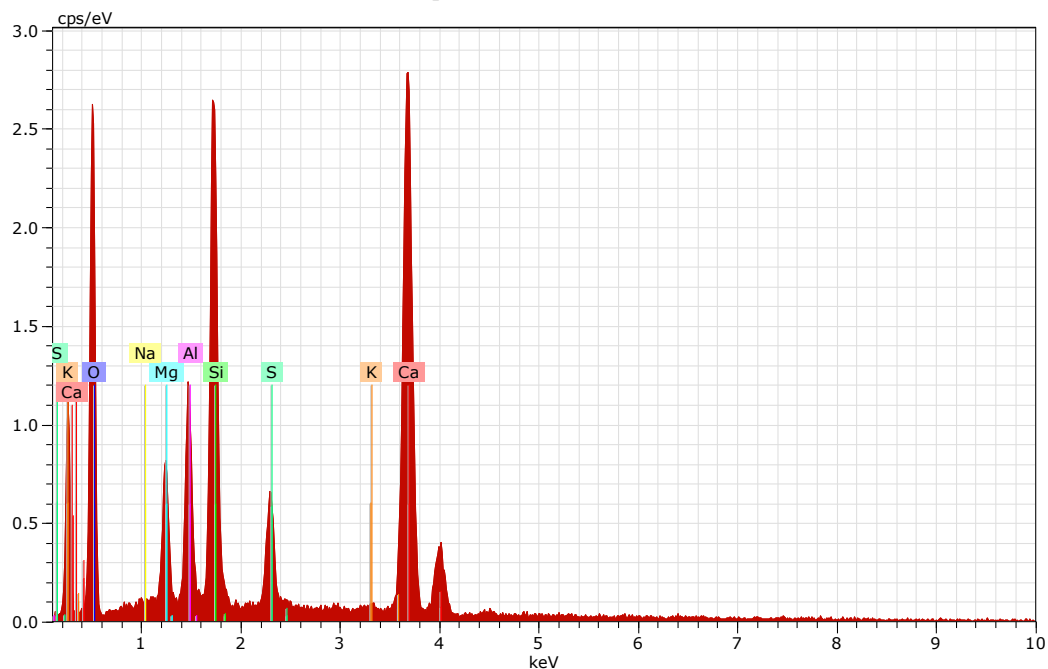


Figura B. 4 - Espetro EDS da Base Química + CAL com 27 dias de cura à temperatura ambiente.

Spectrum: Base Química + CAL

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	27.80	29.39	16.41	2.65
Silicon	K-series	13.24	13.99	11.15	1.79
Oxygen	K-series	42.60	45.04	63.01	18.36
Magnesium	K-series	3.00	3.17	2.92	0.61
Aluminium	K-series	4.70	4.97	4.12	0.79
Sodium	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Potassium	K-series	0.18	0.19	0.11	0.12
Sulfur	K-series	3.07	3.25	2.27	0.46

Total:		94.59	100.00	100.00	

• Base Química + OPC

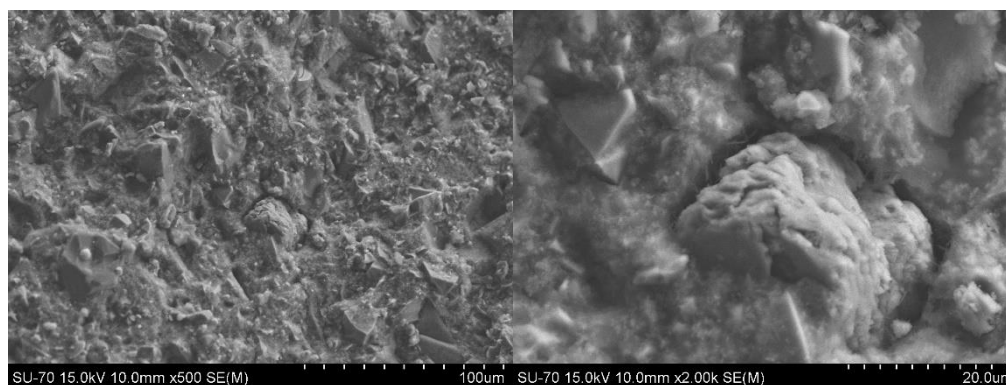


Figura B. 5 - Imagem de SEM da Base Química + OPC, com resolução de x500 e x2000, para 27 dias de cura à temperatura ambiente.

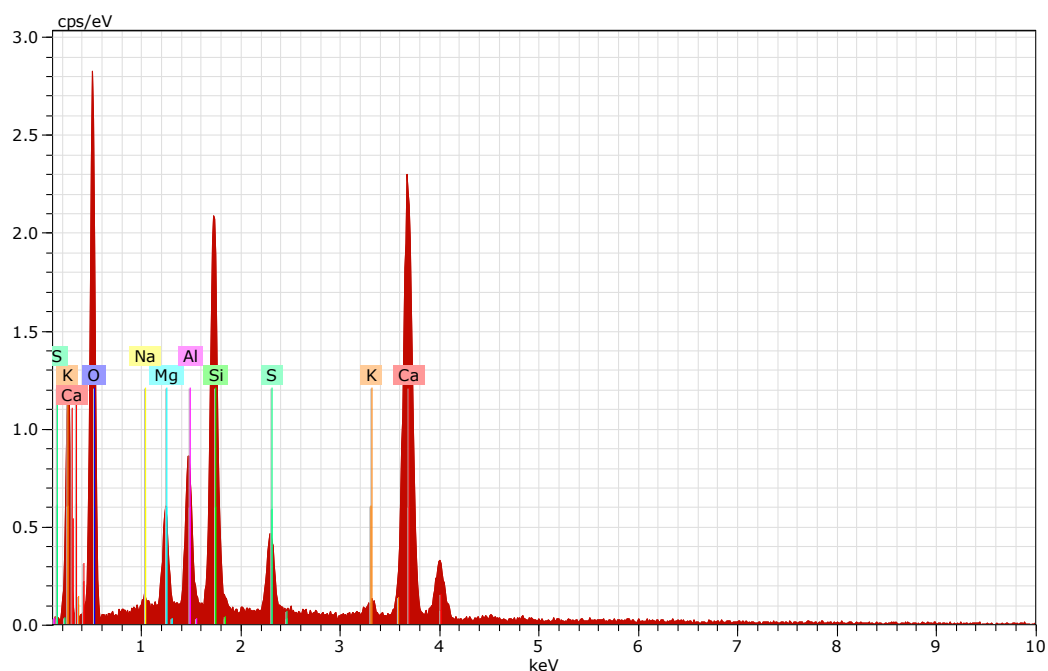


Figura B. 6 - Espectro EDS da Base Química + OPC com 27 dias de cura à temperatura ambiente.

Spectrum: Base Química + OPC

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	29.24	29.49	16.01	2.80
Silicon	K-series	10.65	10.74	8.32	1.47
Oxygen	K-series	49.63	50.06	68.06	21.28
Magnesium	K-series	2.38	2.40	2.15	0.52
Aluminium	K-series	3.68	3.71	2.99	0.65
Sodium	K-series	0.42	0.43	0.40	0.21
Potassium	K-series	0.63	0.64	0.36	0.19
Sulfur	K-series	2.50	2.52	1.71	0.40

Total:		99.14	100.00	100.00	

• Base Química + CAL + OPC

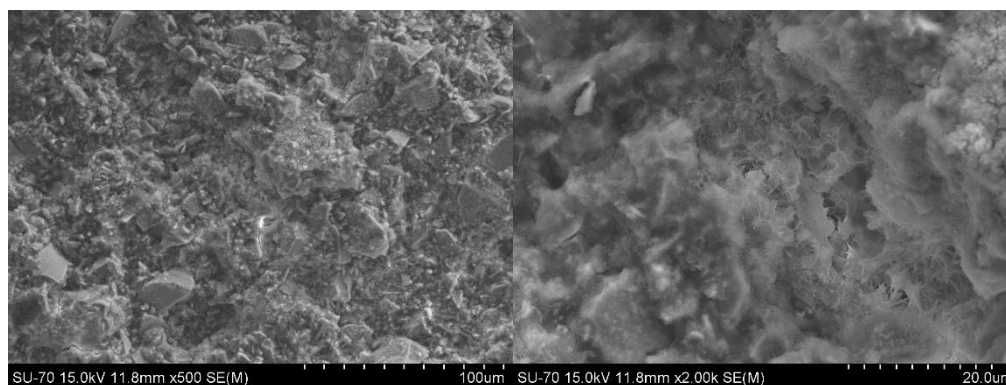


Figura B. 7 - Imagem de SEM da Base Química + CAL + OPC, com resolução de x500 e x2000, para 27 dias de cura à temperatura ambiente.

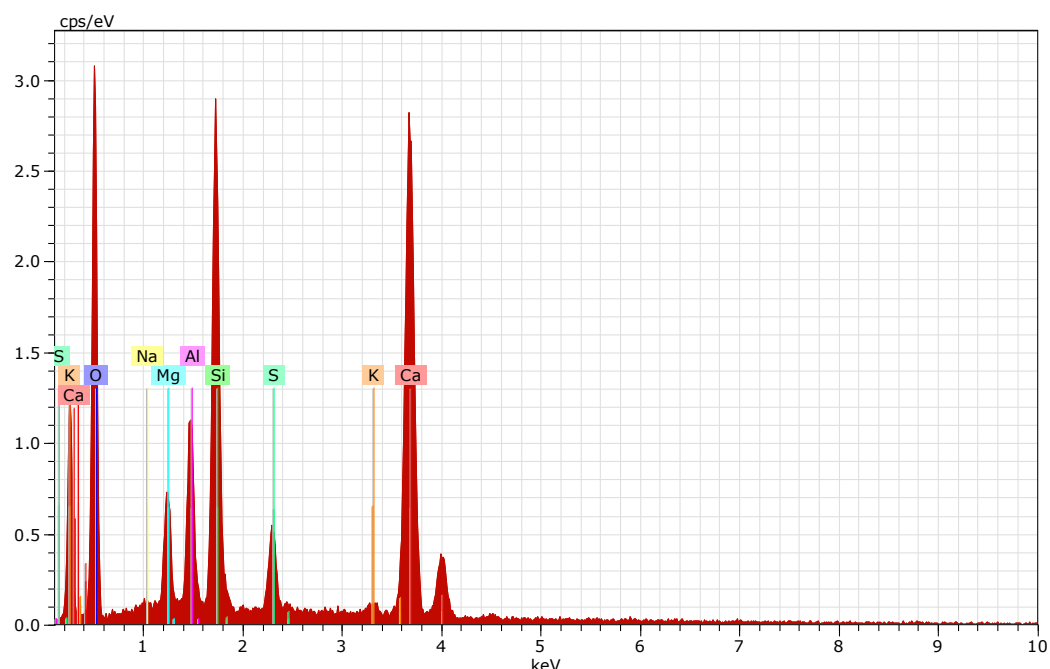


Figura B. 8 - Espectro EDS da Base Química + CAL + OPC com 27 dias de cura à temperatura ambiente.

Spectrum: Base Química + CAL + OPC

Element	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	28.11	29.12	16.01	2.68
Silicon	K-series	12.44	12.88	10.11	1.69
Oxygen	K-series	45.89	47.55	65.50	19.42
Magnesium	K-series	2.73	2.83	2.57	0.57
Aluminium	K-series	4.40	4.56	3.73	0.74
Sodium	K-series	0.13	0.14	0.13	0.13
Potassium	K-series	0.42	0.43	0.24	0.16
Sulfur	K-series	2.40	2.49	1.71	0.39

Total: 96.52 100.00 100.00

Anexo C - Ficha Técnica

- **Escória de alto-forno**

Tabela 23 - Composição química da escória de alto-forno.

TEOR DE ÓXIDOS	PESO (%)
CaO	42,9
SiO₂	38,0
Al₂O₃	10,8
MgO	6,60
Fe₂O₃	0,70
S²⁻	0,70
TiO₂	0,70
Na₂O éq.	0,51
K₂O	0,35
Na₂O	0,28
SO₃	0,10
Cl⁻	0,01

Outras características:

Área superficial específica: $4450 \pm 250 \text{ cm}^2/\text{g}$

Diâmetro médio da partícula (D₅₀): 11 µm